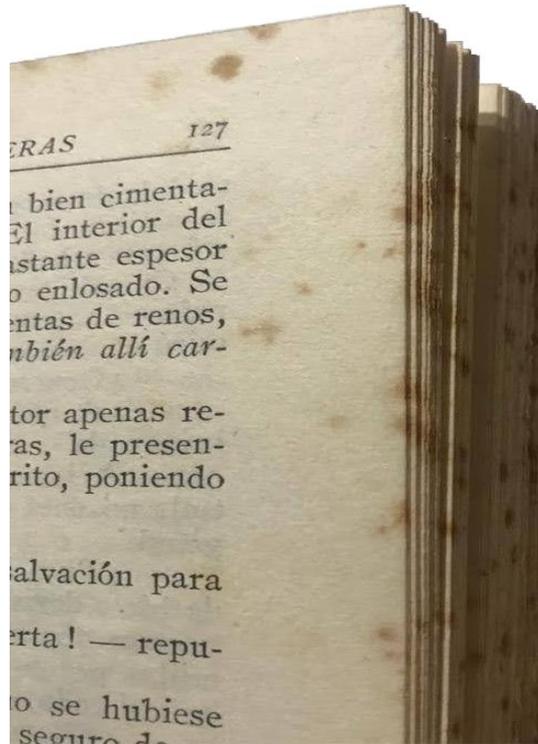




UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio y eliminación de las manchas de *foxing*



Digxy Marelen Álvarez Meza

Asignatura: Trabajo Final de Máster

Profesora: Cristina Ruiz Recasens

Curso: 2019 -2020

Máster en Dirección de Proyectos de Conservación-Restauración

Facultad de Bellas Artes

Índice

1. Resumen	4
2. Introducción	5
3. Metodología	7
4. <i>Foxing</i> en soporte gráfico	8
5. Naturaleza del <i>foxing</i>	10
5.1. Definición del <i>foxing</i>	11
5.2. Causas de aparición del <i>foxing</i>	12
5.2.1. Reacciones de metales	12
5.2.2. Microorganismos. Hongos y bacterias.....	17
5.3. Mecanismo de formación del <i>foxing</i>	26
5.3.1. Oxidación.....	26
5.4. Resumen de la naturaleza del <i>foxing</i>	30
6. Métodos analíticos	34
6.1. Métodos de detección de metales en papel	35
6.2. Métodos de detección de microorganismos en papel.....	37
6.3. Métodos de detección de compuestos de oxidación en papel.....	38
7. Tratamientos de conservación-restauración	39
7.1. Conservación preventiva	41
7.2. Sugerencias ante la aportación de humedad en papeles que contengan manchas de <i>foxing</i>	43
7.3. Lavado	51
7.4. Desinfección	53
7.5. Desacidificación / Lavado alcalino	55



7.6. Blanqueo	59
7.6.1. Blanqueo con agente oxidante	61
7.6.2. Blanqueo con agente reductor	66
7.7. Enzimas	70
7.8. Láser	72
7.8.1. Aplicación del láser sobre el foxing	74
7.9. Limpieza electroquímica.....	76
8. Conclusiones	80
Bibliografía	92

1. Resumen

El papel por ser higroscópico y dada su composición orgánica es susceptible al deterioro, por ende, resulta de gran importancia saber proceder en cuanto a su correcta conservación-restauración. Uno de los problemas comunes en los materiales de patrimonio celulósico es la presencia de manchas de *foxing*, las cuales son más ácidas y menos resistentes que el papel circundante. El presente trabajo realiza una revisión de la literatura acerca de los estudios realizados sobre dicha mancha. Varias teorías han surgido intentado dar una explicación a su formación, no obstante, su causa aún no se comprende completamente. Hasta el momento, su formación se ha atribuido a causas bióticas (microbiológicas) y abióticas (metales pesados y/o oxidación). Gracias a esta revisión se pretende conseguir un mayor conocimiento sobre cómo actuar en caso de estar presentes en un sustrato de papel. Para ello, se han recopilado varios estudios acerca de la naturaleza de la mancha, se mencionan técnicas analíticas de las cuales se dispone antes de proceder a su intervención y se sugieren métodos de tratamiento.

Palabras claves: *foxing*, preservación de papel, iones metálicos, microorganismos, oxidación

Abstract

Because paper is hygroscopic and given its organic composition, it is susceptible to deterioration, therefore, it is of great importance to know how to proceed with its correct conservation-restoration. One of the common problems in cellulosic heritage materials is the presence of stains from foxing, which are more acidic and less resistant than the surrounding paper. The present work carries out a review of the literature about the studies carried out on this stain. Various theories have emerged that have attempted to explain its formation, however, its cause is not yet fully understood. Until now, its formation has been attributed to abiotic biotic (microbiological) causes (metals and / or oxidation). Thanks to this review, it is intended to obtain a greater knowledge of how to act in the event of these stains being present on a paper substrate. To do this, several studies have been compiled about the nature of the stain, analytical techniques that are available before proceeding with its intervention and treatment methods.

key words: *foxing* stains, paper preservation, metallic particles, microorganisms, oxidation

2. Introducció

El paper posee un gran valor, ya que ha sido portador de información durante mucho tiempo, así pues, este material ha sido utilizado en grandes colecciones de arte y documentales (Neeves et al., 2009). El papel, dado su carácter higroscópico y su composición orgánica, es susceptible al deterioro (Vergara, 2002). Teniendo presente la importancia y delicadez del papel, su conservación es de gran interés. Uno de los problemas que surge en los materiales a base de fibra, resulta ser la presencia de manchas de *foxing*.

La presente investigación se ha realizado con el objetivo de saber cómo enfrentarse a la existencia de estas manchas en papel. Ante su estudio surgen ideas tales como; qué supone la presencia de manchas de *foxing* en el papel, si la aparición de estas manchas en los sustratos de papel resulta ser grave y si es o no conveniente su intervención.

Buscando respuestas a estas preguntas, en primer lugar, teniendo presente que estas manchas comienzan a aparecer a partir de un siglo determinado, se ha querido saber si los cambios sufridos en el papel han intervenido o no en su aparición sobre los sustratos de papel.

Posteriormente, se ha dedicado un apartado al conocimiento de la naturaleza de las manchas, información que además de ayudar a saber identificarlas a nivel visual, nos servirá de respuesta ante las dudas en cuanto a su presencia y gravedad en los artefactos de papel. En este apartado se tratarán las causas de *foxing*, causas que generalmente se han atribuido a microorganismos y fenómenos químicos (oxidación y depósitos de metales pesados).

Tras haber finalizado el conocimiento de las manchas acerca de su naturaleza, se sugieren los métodos analíticos de los cuales se dispone antes de proceder a su intervención, los cuales persiguen la detección de microorganismos, partículas metálicas y compuestos de oxidación.

Finalmente, se busca conocer qué puede hacer un conservador-restaurador para evitar que estas manchas aparezcan en el papel y cuáles son los tratamientos que se sugieren ante su presencia. Por consiguiente, se dedica un apartado a las medidas de conservación preventiva que se aconsejan ante su existencia y los tratamientos de conservación-restauración de los cuales se puede optar; lavado, desinfección, desacidificación, blanqueo, uso de enzimas, tratamiento por láser y limpieza electroquímica.

Así pues, los objetivos que se persiguen son los siguientes:

- Realizar una revisión de la literatura referente a la naturaleza de las manchas de *foxing*, para poder valorar el riesgo que suponen para la conservación del documento.
- Describir brevemente los métodos analíticos de los cuales disponemos, con el propósito de saber escoger el tratamiento adecuado.
- Conocer tratamientos para prevenir y frenar el daño del papel causado por *foxing*. Una vez conseguido este objetivo, valorar la idoneidad de cada tratamiento mostrando los beneficios e inconvenientes de cada uno de estos.

3. Metodología

El estudio presente se ha realizado a través de la lectura de fuentes de documentación escrita, para ello se ha recurrido a las siguientes tipologías: libros, artículos de revistas científicas y un catálogo de conservación-restauración. Cabe remarcar que la gran mayoría de las fuentes utilizadas han sido obtenidas a través de formato digital.

También me gustaría destacar que una cantidad considerable de la bibliografía leída se notifica en inglés, y que la información que se trasmite en español acerca de las manchas de *foxing* es bastante mínima, por lo que considero que esta revisión de la literatura sobre los estudios realizados en dicha mancha resulta útil en este aspecto.

En el primer apartado, en el cual se trata la naturaleza de las manchas de *foxing*, se visualiza bibliografía publicada entre 1930 y 2018. Para las investigaciones que se han realizado entre 1930 y 2003, se ha recurrido al artículo *Foxing on paper: A literature Review* publicado por el autor Choi en 2007, más la adición de información aportada de libros. Otra fuente bastante citada ha sido un catálogo promovido por *The Book and Paper Group of the American Institute of Conservation of Historic Works*. La búsqueda de la naturaleza de las manchas se ha finalizado con el artículo *Analysis of paper foxing by newly available omics techniques* publicado en 2018 por Szulc y compañeros.

Posteriormente, para los apartados de métodos analíticos y tratamientos de conservación-restauración, gran parte de los artículos provenían de revistas internacionales: *International journal of conservation science*, *International Biodeterioration Biodegradation*, *Journal of Cultural Heritage* y *International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*.

En lo que respecta específicamente a la sección de tratamientos de conservación-restauración, la revisión de la literatura acerca de los métodos de conservación del papel (*Paper conservation methods*) publicada por Zervos y compañeros en 2015 y el libro *La restauración en libros y documentos. Técnicas de intervención de Tacón*, publicado en 2009, han sido fuentes bastante citadas, por su gran utilidad frente a la información proporcionada acerca de los productos sugeridos para la eliminación/reducción del *foxing*.

4. *Foxing* en soporte gráfico

Las manchas de *foxing* se han mencionado como un tipo de deterioro muy frecuente en el papel occidental (Muñoz, 2010), aunque también pueden aparecer en líber asiático (Bertalan, 2015). El *foxing* además puede visualizarse en papeles de lino y algodón, no únicamente en papeles de baja calidad, como generalmente se ha asociado (Bertalan, 2015), así pues, se ha mencionado que el *foxing* aparece en fibras naturales (Vergara, 2002).

Uno de los cambios en la fabricación del papel a mediados del S.XIX, es el abandono de la etapa artesanal manual por la etapa artesanal industrializada (Crespo y Viñas, 1984). En base a esto, se ha informado que, con el desarrollo de la fabricación del papel, las manchas de *foxing* comienzan a aparecer de manera más frecuente (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Y es que tanto el método de fabricación del papel como los elementos empleados para su fabricación han cambiado a lo largo de los años, desde su llegada a Europa (Crespo y Viñas, 1984), cambios que se han relacionado con la problemática del *foxing*. En cuanto al método de fabricación, la aparición de *foxing* se ha relacionado con la pila holandesa y en cuanto a los elementos empleados, los cuales han provocado la obtención de un papel más ácido (característica propia del *foxing*), estos se han vinculado con los aditivos inorgánicos (los cuales contienen óxidos metálicos) como alumbre y colofonia, residuos de blanqueo con cloro y/o lignina, entre otros (Vergara, 2002).

En lo que respecta a la etapa artesanal manual, se cree que la procedencia de algunos de los óxidos de hierro (antes del S.XIX), los cuales pueden proceder de los minerales naturales (Bertalan, 2015), pudieron haberse introducido en el papel por la ubicación en la que se realizaba el proceso de fabricación del papel, así pues, este proceso se realizaba en molinos papeleros situados a la orilla de ríos (Crespo y Viñas, 1984).

Tras el abandono del sistema artesanal manual de fabricación, el sistema de fabricación pasó de emplear martillos accionados manualmente por los movidos por fuerza hidráulica (Crespo y Viñas, 1984). No fue hasta la segunda mitad del S.XVII que estos mazos hidráulicos se vieron suplantados por la pila holandesa, esta permitió una producción mucho mayor (Viñas, 1984) porque el papel era más fino, por lo cual se usaba menos cantidad de pulpa (Hidalgo, 2013), justamente en este momento, con la introducción de esta pila holandesa, la aparición de la

mancha de *foxing* comenzó a ser usual (Dolores, 1999). En el S. XVII, además de la pila holandesa, se incorpora un apresto químico, el alumbre (Crespo y Viñas, 1984), dicho aditivo químico, ataca la celulosa por la reacción ácida que causa (Crespo y Viñas, 1984).

Las manchas de *foxing* aparte de vincularse con la introducción de la pila holandesa y el alumbre, también se han mencionado como un tipo de deterioro muy frecuente en los papeles de los S. XVIII y XIX (Dolores, 1999; Cameo, 2016). No obstante, las manchas de *foxing* ya aparecían a principios del S.XVI (Manso, 2009). Otros autores, informan que *foxing* también es más pronunciado en los papeles producidos hasta principios del S.XX (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Zaki, 2016). Justamente en estos periodos se produce un cambio en la fabricación y en el contenido del papel (Crespo y Viñas, 1984).

En lo que respecta al S.XVIII, debido a la demanda creciente del papel y a la falta de trapos blancos, se pone en uso el blanqueo, en donde se empiezan a descolorar los trapos de color y sucios con blanqueantes a base de cloro, productos que causan oxidación (Crespo y Viñas, 1984). Posteriormente, a finales del S.XVIII y principios del S.XIX aparece la etapa artesanal industrializada, periodo en el cual el uso del alumbre se generaliza (Crespo y Viñas, 1984).

En este periodo industrial, a mediados del S. XIX, los tejidos vegetales se ven sustituidos por la incorporación de la madera denominándose así los papeles a base de esta materia, papel de madera (Crespo y Viñas, 1984).

Con la inclusión de la madera, los papeles, además de celulosa, presentan hemicelulosas, lignina, resinas, etc (Crespo y Viñas, 1984). Estos elementos no son eliminados con el procedimiento de papel de pasta mecánica (Crespo y Viñas, 1984). El problema de la incorporación de la madera es la lignina, la cual, bajo el efecto de la luz produce ácidos (Crespo y Viñas, 1984). Esta pasta además está caracterizada por tener una fibra corta e irregular (Crespo y Viñas, 1984).

Aquí aparte del apresto químico, alumbre, se emplea otro apresto, la colofonia, una resina que a pesar de otorgarle al papel una resistencia al agua, libera ácido sulfúrico (Crespo y Viñas, 1984). En este procedimiento, la mala calidad del papel, no solo se atribuye a la presencia de lignina y alumbre, sino también al blanqueo, empleado por la coloración oscura del papel obtenido (Crespo y Viñas, 1984).

Según esto último expuesto, la estabilidad a largo plazo del papel se ha visto interferida por los cambios durante el desarrollo de la producción del papel (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

5. Naturaleza del *foxing*

A partir de 1930, tanto científicos de la conservación como conservadores, han intentado hallar el origen del *foxing*, establecer protocolos para su detección, prevención y tratamiento (Choi, 2007), no obstante, a pesar de haber realizado varias investigaciones, su naturaleza no está completamente aclarada, su origen sigue en discusión, así pues, se ha llegado a considerar lo siguiente: “*Tanto la estructura del foxing como su composición química no se han definido lo suficiente, además de que estas características también pueden variar en función de las condiciones externas y la composición original del papel*” (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013).

A pesar de que la composición y la estructura no estén definidas, sí que se pueden identificar ciertas características que presentan las manchas, las cuales son las siguientes:

- Los ácidos de las manchas de *foxing* pueden traspasarse por contacto (The Book and Paper Group Annual, 2015) y también migrar (Melo et al., 2019). En referencia a la acidez, desde la década de 1930, siempre se ha informado que las manchas de *foxing* siempre son más ácidas que el área del papel no afectada por estas manchas (como se cita en Choi, 2007).
- Una vez realizado el tratamiento de conservación típico de conservación acuosa, *foxing* puede volver a aparecer (Bertalan, 2015; Vergara, 2002; como se cita en Biblioteca Médica Nacional, 2013).

Se dice que la fuente más completa acerca del tema fue escrita en 1992 (Derow y Owen, 1992), en el catálogo de la conservación del papel del *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* (como se cita en Choi, 2007), continuando con la búsqueda de su naturaleza, posteriormente se han desarrollado nuevas investigaciones que intentan explicar su aparición.

5.1. Definición del *foxing*

El término *foxing* (en inglés), se conoce como un conjunto de manchas o motas de tonalidad ocre (Muñoz, 2010), manchas de tonalidad marrón / parda (Vergara, 2002) o marrón rojizo (Choi, 2007; Zaki, 2016) que aparecen en papel (Manso, 2009; Biblioteca Médica Nacional, 2013) u otros materiales a base de fibra¹ (material celulósico) (Choi, 2007; Bicchieri, 2002). No obstante, no existe un sistema específico de descripción e identificación (Choi, 2007) ya que el color, la forma y el tamaño dependen de la subjetividad de la persona (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Manso, 2009). Las manchas se visualizan dispersas sobre la superficie del papel y pueden presentarse de manera circular (Muñoz, 2010), o de manera irregular (Vergara, 2002) con bordes afilados o irregulares (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Zaki, 2016). Generalmente las manchas suelen ser de pequeñas dimensiones (Manso et al., 2009).

La palabra *foxing* comenzó a emplearse en 1848 (como se cita en Choi, 2007). Se cree que la designación deriva de la palabra en inglés “confusión” dado su origen incierto (BMN, 2013), por otro lado, el nombre también hace alusión al color rojizo de las manchas como la piel de zorro (Dolores, 1999), color también conocido como rojo oxidado, el cual hace referencia a Reynard² el zorro (como se cita en Choi, 2007).

El *foxing* también es conocido como picadas de herrumbre (Choi, 2007) o moteado, asimilación de las manchas con motes (Vergara, 2002), aunque también posee otras designaciones: los coleccionistas a la hora de referirse a ese elemento lo mencionan refiriéndose al papel como un papel que está picado (Dolores, 1999). Por otro lado, en japonés, *foxing* se identifica con el nombre de *hoshi*, cuya designación significa “estrellas” (Engelbrecht, 1991). En ciertos artículos, también se puede encontrar como decoloración (Choi, 2007; Cameo, 2016).

¹ “La molécula de la celulosa forma una larga cadena y la unión de varias da lugar a la fibra” (Crespo y Viñas, 1984).

² Figura del folclore medieval que ha sido mencionada en fábulas (Collinsdictionary, 2020).

5.2. Causas de aparición del *foxing*

Las causas del *foxing*³ aún no se han establecido completamente. No obstante, sí que se han realizado varios estudios acerca de su origen, los cuales en general, relacionan su formación con la influencia de microorganismos⁴ y/o degradación inducida por metales, atribuida a las impurezas en el papel (CAMEO, 2016; Como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

Independientemente de su origen, algo que se ha llegado a determinar en las manchas de *foxing* es la oxidación de macromoléculas de celulosa (como se cita en Choi, 2007; Bicchieri et al., 2002; Rebrikova y Manturovskaya, 2000; Manso, 2009). Dada la gran incerteza en su naturaleza, el estudio más reciente encontrado, ha sugerido seguir investigando, así lo ha mencionado: “*los mecanismos del foxing son bastante complejos y, por lo tanto, puede ser útil combinar diferentes técnicas como la metagenómica, la metabolómica y la metatranscriptómica para revelar la posible causa de este fenómeno*” (Szulc et al., 2018). En los siguientes apartados veremos las principales teorías hasta día de hoy.

5.2.1. Reacciones de metales

Se ha informado que las manchas de *foxing* son el producto/resultado de reacciones de partículas metálicas en el papel, los cuales poseen la capacidad de catalizar (acelerar) la oxidación de la celulosa (Rebrikova y Manturovskaya 2000).

Entre las partículas metálicas que se han llegado a descubrir en las manchas de *foxing*, se han mencionado los siguientes metales: estaño, cobre mercurio, cobre zinc o latón, cobre y/o hierro (como se cita en Choi, 2007). Otro estudio también informó la presencia de metales diferentes a estos, como la presencia de potasio⁵ (Krstić, 2013) en gran cantidad (Manso, 2009).

³ En el siguiente apartado se hablará más ampliamente acerca los mecanismos que conducen a su formación.

⁴ En este apartado también mencionaré el *foxing* inducido por macroorganismos en combinación con otras causas.

⁵ Al parecer no es un metal usual en las manchas de *foxing*, pero al igual que el cobre y el hierro, tiene la capacidad de catalizar la oxidación de la celulosa (Manso, 2009).

No obstante, generalmente se ha asociado la aparición de *foxing* a las partículas de hierro y cobre (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992) específicamente hierro⁶ (II) y cobre (I) (como se cita en Elkhial, 2010).

En los estudios que se han hecho acerca de la intervención del hierro como causante en la formación del *foxing*, se ha llegado a estudiar la concentración del hierro en la mancha de *foxing*. Se ha mostrado que la tonalidad del *foxing* es proporcional a la concentración de hierro, es decir, a mayor concentración, mayor tonalidad⁷, especificando que las manchas de *foxing*, presentan más concentración en el centro y que dicha concentración se ve disminuida a mayor distancia del núcleo del *foxing* (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

Y de modo contradictorio, también se ha llegado a encontrar la misma cantidad de hierro tanto en el área de la mancha de *foxing* como en el área no afectada (Tang, 1978; Szulc et al., 2018). En base a lo mencionado, por este hecho, en cierto momento, se sugirió que el estudio de la concentración del hierro no es importante, que lo realmente esencial es estudiar la participación del hierro en la formación del *foxing* independientemente de la concentración. Así se mencionó "*si el hierro está involucrado, no es importante su concentración total, sino su disponibilidad para participar en las reacciones*" (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

En base a la participación del cobre, se ha mostrado que una mancha inducida por cobre tiene la misma apariencia que una mancha inducida por hierro (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

En relación con lo mencionado, a pesar de haberse determinado que el *foxing* originado tanto por hierro como por cobre poseen la misma apariencia, un estudio llegó a informar que existe

⁶ Las partículas de hierro pueden estar presentes en dos estados de oxidación, como hierro (II) o como iones de hierro (III) (Nevel y Reibland, 2005), a continuación, se menciona la acción de los iones de hierro (II): "*Los iones de hierro (II) catalizan la descomposición de la celulosa (por ejemplo, papel) y colágeno (por ejemplo, pergamino) al promover la descomposición de peróxidos preformados en radicales hidroxilo y alcoxi. Esas especies inician la oxidación del sustrato, lo que resulta en decoloración y pérdida de resistencia mecánica*" (Nevel y Reibland, 2005).

⁷ En un análisis realizado en 2016, se descubrió que la tonalidad de la mancha de *foxing* aumenta con un mayor contenido de hierro y que estos iones crean manchas de color marrón amarillento. El estudio visualizó que, al disminuir la concentración de hierro mediante el proceso de limpieza, las manchas de *foxing* se volvieron más claras y su retirada más fácil (Zaki et al., 2016).

una diferenciación entre estas dos manchas. El estudio expuso que *foxing* causado por cobre presenta más bien una decoloración marrón difusa, parece no presentar núcleo y suele presentarse en tamaños de hasta 5mm de diámetro aproximadamente (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

En el siguiente apartado veremos los argumentos a favor y en contra que se han encontrado acerca de la formación del *foxing* como degradación inducida por metales.

Argumentos a favor

Las partículas metálicas podrían haberse ya encontrado en el papel (Vergara, 2002) o bien, haber sido depositadas en el papel, por el medioambiente, en este aspecto, se hace referencia al polvo⁸ en el aire, el cual puede contener metales (Rebrikova y Manturovskaya 2000).

En lo que respecta al *foxing* como resultado de la oxidación de partículas de hierro en el papel, la explicación para su presencia es la siguiente:

“El hierro puede ser absorbido de la tierra por las fibras naturales, por lo que ya existen en la madera y por este medio introducido en la pulpa. También pueden ser introducidos en el papel por medio de productos químicos usados en el proceso de la producción del papel, o por otros aditivos como pueden ser: alumbre, cal, ceniza, resinas, etc., que pueden contener hierro como uno de sus constituyentes o como contaminante” (Vergara, 2002).

Según lo mencionado, cualquier papel hecho de pulpa de madera y de tejidos vegetales contiene hierro, ya que es un componente natural de la madera o bien, puede ser introducido por otras vías durante la fabricación del papel, como, por ejemplo, elementos añadidos al papel, durante su fabricación.

Por otro lado, el hierro también pudo haberse introducido por los elementos añadidos y/o instrumentos utilizados durante su fabricación como pueden ser el uso de la rejilla metálica (corondeles y puntizones) para formar la hoja o por la maquinaria utilizada (Vergara, 2002).

⁸ La identificación de hierro en muestras de polvo se ha realizado mediante análisis de dispersión de rayos X (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

En lo que respecta a los elementos añadidos al papel durante su fabricación, se ha llegado a sugerir que la formación del *foxing* se debe a la incorporación de los aditivos inorgánicos⁹ (Bertalan, 2015), los cuales pueden ser uno de los factores de generación del *foxing*. Dicha teoría, atribuye la aparición del *foxing* a la polimerización o crecimiento de cristales de aditivos inorgánicos¹⁰ (Bertalan, 2015). El estudio sobre esta teoría explica, que bajo condiciones no controladas, humedad relativa alta y fluctuaciones tanto de esta como de temperatura más luz del día sin filtrar, los aditivos inorgánicos reaccionan formando nuevos compuestos que cristalizan en la superficie o dentro del papel (Bertalan, 2015).

Esta teoría explica que las propiedades fotocatalíticas de los óxidos metálicos son los causantes del cambio de color del papel cuando este se expone a la luz del día (Bertalan, 2015). Dichos óxidos metálicos provienen de los minerales naturales (contienen impurezas de hierro, calcio, manganeso y potasio) y óxidos de hierro (se encuentra entre los compuestos más reactivos) (Bertalan, 2015).

Según esta fuente, las partículas metálicas que participan en la formación del *foxing* son los óxidos de hierro naturales y los óxidos de hierro sintéticos¹¹ añadidos a los documentos de finales del siglo XIX y principios del siglo XX (Bertalan, 2015).

El mismo estudio sugirió que la confusión en el origen del *foxing* que comentaba en los apartados anteriores -ataque de microorganismos o reacciones de oxidación de metales- también viene dada por la forma en que se generan los cristales en el papel, de aspecto esponjoso dada la configuración de estos a lo largo de las fibras de celulosa, presentando cierta similitud con el crecimiento orgánico (Bertalan, 2015).

⁹ En el artículo se expone una cronología de los aditivos de papel inorgánico, como recubrimientos para impresión comercial (Browning, B.L. Análisis de papel. Apéndice XIX. Nueva York, 1969): sulfato de bario, 1820; sulfato de calcio (yeso), 1823 (Europa); arcilla (1807), principalmente después de 1870; blanco satinado (revestimientos), 1879-1880 (Inglaterra, Alemania); sulfuro de zinc, después de 1932; carbonato de calcio, alrededor de 1925-1927; óxido de titanio, (1906) 1930; óxido de zinc, alrededor de 1933; tierra de diatomeas, alrededor de 1938 (Bertalan, 2015).

¹⁰ Los aditivos inorgánicos se aplicaron de forma rutinaria a partir del S. XIX. Entre sus características funcionales, se nombran las siguientes: aumentan la opacidad, modifican la textura y la absorción, rellenan huecos, determinan el tono del papel, evitan que se corra la tinta y reducen la porosidad. Entre los aditivos, podemos encontrar los agentes de encolado. Antes del S. XIX se empleaban las colas de gelatina y alumbre, posteriormente se empleó la cola de colofonia. Elementos que también sirven para datar un papel (Bertalan, 2015).

¹¹ Estos eran pigmentos que se utilizaban en la fabricación del papel para tonificarlo (Bertalan, 2015).

En cuando a la maquinaria utilizada durante la fabricación del papel, se relacionó la presencia de iones metálicos con el uso de la pila holandesa, debido a que su uso, coincide con la aparición de las manchas (Dolores, 1999). El uso de estas máquinas metálicas hizo que el agua de formación del papel comenzara a tener impurezas metálicas¹² en mayor cantidad (Dolores, 1999), la deposición de estas inclusiones metálicas se ha atribuido a las cuchillas de corte de hierro de la máquina (Neevel y Reibland, 2005).

El tipo de limpieza realizada durante la fabricación del papel también se vinculó como posible origen de la aparición de *foxing* (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992; Dolores, 1999). Dada la gran demanda de papel a partir del S. XVIII (Hidalgo, 2013; Viñas, 1984), la limpieza en las fibras no fue primordial en su fabricación (se empleó poca agua y poco tiempo), en este aspecto, también se hace referencia al agua contaminada (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992; Dolores, 1999).

Según lo mencionado, las partículas metálicas en el papel pueden existir en el papel por factores intrínsecos (fibras naturales del papel) o por factores extrínsecos (medioambiente, elementos añadidos durante la fabricación del papel y/o maquinaria).

Argumentos en contra

En la teoría anterior se comentó que las propiedades fotocatalíticas de los óxidos metálicos eran los causantes del cambio de color del papel cuando este se exponía a la luz del día. Tiempo atrás, antes de que se expusiera esta teoría expuesta por Bertalan, en su momento, un estudio realizado en 1987 llegó a sugerir que la luz no interviene en la formación del *foxing* debido a que se logró encontrar manchas de *foxing* en papeles que no habían estado expuestos a la luz o al uso humano (como se cita en Michaelsen, 2010).

En 2001, un estudio detectó que en ciertos papeles con manchas de *foxing* había elementos metálicos en estas áreas (se empleó fluorescencia de rayos X), pero no todos los papeles con manchas de *foxing* presentaban estos elementos metálicos¹³, concluyendo así que la

¹² Una vez desprendidas las partículas de hierro, estas se distribuyen de manera uniforme en el papel (como se cita en Elkhial, 2010).

¹³ Otro estudio realizado en 2018 también informó acerca de la ausencia de iones metálicos en los papeles con manchas de *foxing* (Szulc et al., 2018).

contaminación por metales no podía ser una causa común en las áreas de *foxing* (como se cita en Choi, 2007). En referencia a este hallazgo, quizás el tipo de instrumento que se utilizó para analizar la presencia de hierro no poseía la suficiente sensibilidad para detectar estos iones metálicos, por lo que, el no hecho de no detectarlos, no quiere decir que el hierro no estuviera presente.

Estudios anteriores, en su momento mencionaron que la posibilidad de que no haya hierro en un papel sería muy difícil, debido a que han sido varias las investigaciones que han notificado su presencia (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

5.2.2. *Microorganismos. Hongos y bacterias.*

La siguiente teoría sugiere que la formación del *foxing* es generada por los microorganismos, no obstante, gran parte de la literatura¹⁴ relaciona su aparición con hongos, más no tanto con las bacterias, aunque estén presentes en estas áreas.

Esta contaminación de microorganismos, principalmente de origen aéreo puede darse por los siguientes medios: *“puede ocurrir durante la fabricación de papel o durante la fabricación en el molino, del suministro de agua o durante el tratamiento de los trapos o el uso del artefacto”* (como se cita en Elkhial, 2010).

Como se comentó en el apartado de reacciones de metales, la presencia de hierro en las áreas de *foxing* ha sido notificada. Se cree que los microorganismos se desarrollan en fibras de celulosa ya debilitadas¹⁵ por un ataque químico (impurezas de hierro y deposición de polvo) y que es por este motivo que en los análisis se detectan concentraciones de hierro en estas áreas (como se cita en Piñar, 2015). Este vínculo entre actividad biológica en áreas de papel que contienen trazas de hierro ha sido reportado y confirmado mediante microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X (Kollia, 2004).

¹⁴ Según los artículos que he leído.

¹⁵ En este aspecto, también se ha informado que los microorganismos también tienden a atacar tras producirse una degradación de la celulosa por la acción de radiaciones infrarrojas y ultravioletas (Dolores, 1999).

En relación con lo mencionado, como fuente de alimento los hongos parecen usar oligoelementos¹⁶ metálicos en el papel para su metabolismo (los cuales pueden proceder de los metales presentes en el papel) (Szczepanowska, 1994).

En el papel, también se pueden encontrar otros elementos que también resultan ser fuentes de alimento para los microorganismos. Como es el caso del aceite, así pues, los microorganismos buscan zonas ricas en alimentación como pigmentos aceitosos (Dolores, 1999) o zonas impresas (Vergara, 2002). Otros estudios, en base a esto, también han sugerido que se pueden nutrir de la descomposición enzimática de las colas/pegamento¹⁷ y de las hemicelulosas¹⁸ (Karbowska, 2014). No obstante, también se ha informado que no se puede especificar la fuente de alimento de los hongos (Karbowska, 2014).

Según la literatura, las manchas de *foxing* como degradación inducida por microorganismos, no deben confundirse con las manchas de moho. Se han llegado a establecer diferenciaciones entre estas dos manchas por: ciclo de vida del hongo (como se cita en Choi, 2007), alteración ocasionada sobre el soporte (Vergara, 2002; como se cita en Choi, 2007), tipo de reacción tras un tratamiento (Vergara, 2002) y migración hacia el papel (como se cita en Choi, 2007).

- Ciclo de vida del hongo¹⁹: *“un grupo importante de manchas de foxing en papel viejo en libros es causado por conidios germinados que han muerto antes del crecimiento vegetativo. Otros pueden contener una cantidad limitada de hifas o micelios desarrollados²⁰. Si los hongos crecen más formando una colonia vegetativa, es más*

¹⁶ Los metales son útiles para el desarrollo de los hongos, ya que proporcionan oligoelementos necesarios para su crecimiento. Por otro lado, los hongos además tienen capacidad quelante para metales como el hierro, cobre y zinc (como se cita en Choi, 2007). *“Un oligoelemento es una cantidad muy pequeña de un elemento químico que se encuentra en un metal u otra sustancia”* (Collinsdictionary, 2020).

¹⁷ Un estudio realizado en 2014 llegó a sugerir que los hongos también podrían originarse a partir de la hidrólisis ácida de pegamentos y celulosa, ya que la mayoría de los hongos presentan la capacidad de acidificar el sustrato (Karbowska, 2014).

¹⁸ En los papeles japoneses producidos con métodos tradicionales a partir de fibras de *kōzu*, *gampi* y *mitsumata*, hay más hemicelulosas presentes que en los papeles europeos que contienen fibras de lino, fibras de cáñamo o pulpa de celulosa de alta calidad (Karbowska, 2014).

¹⁹ Esta es una de las teorías que realiza una diferencia entre las manchas de *foxing* y las manchas de moho, no obstante, existen otras teorías acerca de la formación de las manchas de *foxing*, las cuales se irán viendo a lo largo de este apartado.

²⁰ Se sabe que, si las condiciones ambientales son inestables, las manchas de *foxing* pueden crecer más, el estudio que informó de esto incubó los papeles a temperatura y humedad, obteniendo como

probable que se clasifiquen como daños por moho” (como se cita en Choi, 2007). Entiendo por esto que cuando la mancha presenta conidios (esporas) germinados que han muerto antes del crecimiento vegetativo como grupo principal, lo que se visualiza es *foxing*, sin embargo, si el crecimiento vegetativo se efectúa, este crea una colonia vegetativa, en la que lo más probable es que se trate como daño por moho.

- Alteración física que ocasionan sobre el soporte: Según Meynell y Newsam las manchas de *foxing* no generan daños físicos como lo hace el moho (Vergara, 2002; como se cita en Choi, 2007). El mismo estudio que sugirió esto, caracterizó las manchas de *foxing* como parches irregulares de color amarillo - marrón no destructivas²¹ y las manchas de moho como destructivas lesiones pigmentadas que quedan en el papel (como se cita en Choi, 2007).
- Reacción tras un tratamiento: la química Margaret Hey²², informó que la diferencia entre estas dos manchas es que las manchas de moho una vez tratadas con los tratamientos convencionales que se aconsejan para su eliminación (aunque el libro no lo especifica), no vuelven a aparecer. Sin embargo, las manchas de *foxing*, pasado un tiempo, sí vuelven a aparecer²³ (Vergara, 2002; como se cita en Biblioteca Médica Nacional, 2013).

resultado la aparición de conidios y micelios en las áreas cubiertas de manchas de *foxing* (como se cita en Choi, 2007). Por otro lado, algunos conidios pueden permanecer en estado inactivo (latente), pero cuando se presentan los siguientes factores: *“luz ultravioleta; tratamiento térmico suave en temperaturas entre 40C y 75C durante cinco minutos a cinco horas; fluctuación de temperatura y relativa humedad; exposición a productos químicos que pueden penetrar paredes celulares como acetona, metanol, etanol, detergente agentes tensioactivos, humectantes; la presencia de nutrientes; o tratamiento ácido y alcalino”* estos conidios se pueden activar (como se cita en Choi, 2007). Si bien, aunque permanezcan activos, estos no pueden germinar, a no ser que exista polvo o el estado del sustrato se encuentre en un estado deteriorado, ya que ambos elementos servirían como fuente de alimento (como se cita en Choi, 2007).

²¹ A pesar de haberse establecido esta diferenciación, se sabe que las manchas de *foxing* sí que resultan en una degradación física del papel (Zaki et al., 2016), por lo que esta definición de manchas no destructivas ya no sería correcta.

²² Estudió química en la Universidad de Oxford, se unió al Scientific Department National Gallery, London, donde particularmente se interesó por la aplicación de material sintético durante la restauración (Petherbridge, 1987).

²³ Esta idea no está más desarrollada por el autor. No obstante, según lo leído, el retorno de la mancha puede estar relacionada con un no control de las condiciones ambientales u el uso de productos que propicien su aparición, como es el caso de algunos productos blanqueantes.

- Migración de ácidos: Algunos autores defendieron la idea, acerca de la no migración,²⁴ de las manchas de *foxing*, informando también esta diferenciación con las manchas de moho, las cuales sí migran (como se cita en Choi, 2007). Posteriormente, autores informaron en 2019, que las manchas de *foxing* sí migran (Melo et al., 2019), por lo que esta diferenciación se vería descartada. El artículo no da más detalles.

Entre las especificaciones que se determinaron para la mancha de *foxing* por actividad fúngica se nombraron las siguientes características:

- Acidez elevada: ciertos autores han observado un pH más bajo en las áreas de *foxing* en comparación con las áreas no afectadas (Karbowska, 2014).
- Manchas fluorescentes²⁵ bajo luz UV: el último estudio encontrado informó acerca de los pigmentos amarillos (provenientes de metabolitos microbianos) encontrados en las manchas de *foxing*: notificó que detectó 3-hidroxi-L-quinurenina, compuesto amarillo fluorescente y tacoferoles, los cuales también poseen propiedades fluorescentes y que además son miembros de compuestos que poseen un color amarillento, color que coincide con la coloración del *foxing* (Szulc et al., 2018).
- Visualmente, suelen ser de forma circular²⁶ (Melo et al., 2019).

En 1917, la presencia de actividad fúngica ya se había reportado en las áreas de *foxing*, según Meynell y Newsam (como se cita en Choi, 2007). En su momento, se llegó a informar que *foxing* puede deberse a los compuestos que los organismos dejan en el papel y no a la vitalidad de estos (Arai et al., 1990; como se cita en Choi, 2007).

Entre las teorías acerca de la formación de las manchas de *foxing*, se ha mencionado la identificación de *foxing* como una pigmentación microbiológica²⁷ (Vergara, 2002).

²⁴ En 2015 esta idea también fue defendida, así se expuso: “*numerosos ejemplos sugieren que las manchas son superficiales y pueden ser causadas por el contacto en lugar de la migración*” (The Book and Paper Group Annual, 2015).

²⁵ En el apartado de métodos de identificación del *foxing* se verá que más se dice acerca de la fluorescencia UV.

²⁶ En referencia a las manchas como resultado de fenómenos químicos, se ha informado que estas son más irregulares (Melo et al., 2019).

²⁷ El color de la mancha no surgirá únicamente de la composición química del pigmento excretado por el hongo (propio de la especie) sino que también pueden influir otros aspectos: “*Estos factores incluyen la reacción de los colorantes con el sustrato (papel, en este caso), que puede tener diferentes*

Durante el proceso metabólico de los hongos, se generan compuestos de muchas sustancias químicas complejas, estos compuestos se denominan colorantes fúngicos, también definidos como metabolitos secundarios (Melo, et al., 2019). Dichos colorantes pueden estar incrustados en esporas, presentes en el micelio²⁸ o secretados a un sustrato (papel) (Melo, et al., 2019). Las manchas de visualizamos en el sustrato pueden derivar o bien de la liberación de colorantes durante el proceso metabólico del hongo o bien por la presencia de estructuras de microorganismos coloreados (Melo, et al., 2019).

En 2014, Karbowska informó que la secreción de pigmentos se podría dar por un escaso micelio de hongos, los cuales desaparecen con el tiempo, pero dejan como rastro la pigmentación microbiana de tonalidad marrón (como se cita en Choi, 2007). Otros autores, llegaron a sugerir que los conidios amarillos y micelios marrones (como se cita en Choi, 2007) podrían ser los causantes de la formación del *foxing*.

En relación con los conidios, otra teoría sugirió que la formación del *foxing* se podría dar por la autooxidación de los lípidos de los cuales se componen estos, así se mencionó en un artículo publicado en 2003: *“La posible causa del foxing es la contaminación por autooxidación de lípidos²⁹ de los conidios”* (Sarantopoulou, 2003). En 1997, Florian ya había sugerido esta idea y en el estudio se explicó cómo se formaría el *foxing* al autooxidarse estos conidios, así se expuso: *“A través de la autooxidación, los lípidos forman radicales libres y peróxidos altamente destructivos, lo que da como resultado la tinción del sustrato del papel y la descomposición de las proteínas en aminoácidos”* (como se cita en Choi, 2007). En referencia a esta autooxidación de los lípidos, en 2004, aportando más información sobre el tema, se dijo que, el proceso de autooxidación de los lípidos fúngicos se podía dar por la participación de lipoxigenasas³⁰ o bien por oxidación de los lípidos fúngicos por luz y metales (kollia, 2004).

composiciones químicas; la presencia y posible reacción con oligoelementos metálicos (hierro, zinc, manganeso y cobre); disponibilidad de nutrientes; la acidez o alcalinidad del papel; la presencia de otras especies microbióticas; y condiciones ambientales” (Melo et al., 2019).

²⁸ *“El cuerpo vegetativo de los hongos: una masa de filamentos ramificados (hifas) que se extienden por todo el sustrato de nutrientes”* (Collinsdictionary, 2020).

²⁹ Los conidios están compuestos de 50% de proteína, hasta 50% lípidos y 5% de azúcar (como se cita en Choi, 2007).

³⁰ Se dan por envejecimiento/ senescencia normal de tejidos biológicos (kollia, 2004).

Continuando con la causa de la formación del *foxing*, se han realizado análisis de los componentes orgánicos presentes en estas áreas, los resultados han reportado la presencia de ácidos orgánicos³¹ y aminoácidos³² (como se cita en Choi, 2007). Otros autores también han detectado sacáridos³³ (glucosa) en sus estudios (Arai et al., 1990: como se cita en Choi, 2007; Szulc et al., 2018). Y como se comentó en el apartado de reacciones de metales, en cuanto a los componentes inorgánicos hallados, se han detectado partículas metálicas en las áreas de *foxing*. Así pues, se han relacionado los componentes detectados con la formación del *foxing*.

En base a esta relación con los componentes detectados en las áreas de *foxing*, otra de las explicaciones propuestas para la formación de *foxing*, sugiere que su creación se debe a reacciones (Arai et al., 1990: como se cita en Choi, 2007). A continuación, veremos cuales son estas reacciones y que otras propuestas se han mencionado:

Una investigación realizada en 1935 sugirió que *foxing* se debe a una reacción entre ácidos orgánicos procedentes del moho y partículas metálicas, se expuso de la siguiente forma: (como se cita en Choi, 2007; Vergara, 2002):

“Los ácidos orgánicos secretados por el proceso metabólico del moho reaccionan con las partículas de hierro formando sales que se descomponen para formar óxidos de hierro, que son los que producen el color de las manchas que se conocen como foxing” (Vergara, 2002).

En base a esta teoría mencionada, se ha llegado a proponer un mecanismo dual por la autora Hey (Como se cita en Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013):

1. Húmedo → ácido de moho → activación de hierro → aumento de ácido → muerte de moho.
2. Humedad → activación de hierro → aumento de la acidez → estímulo local del moho → aumento de la acidez → muerte del moho.

³¹ Los ácidos orgánicos son metabolitos (Arai et al., 1990; como se cita en Choi, 2007). Los metabolitos son las sustancias excretadas del hongo: *“Los metabolitos excretados incluyen colorantes, enzimas (por ejemplo, celulasas y proteasas), ácidos orgánicos e inorgánicos, agentes quelantes y otras sustancias bioquímicas”* (Melo et al., 2019).

³² Se han referenciado como el cuerpo fúngico en sí (Arai et al., 1990; como se cita en Choi, 2007).

³³ Productos de biodegradación de la celulosa (Arai et al., 1990; como se cita en Choi, 2007; Szulc et al., 2018).

El esquema explica que, habiendo humedad, una reacción conjunta entre hongos y metal, sin tener en cuenta quién inicie la reacción, hará que el pH baje de tal modo que acabe por matar los hongos presentes generando así *foxing* (como se cita en Derow y Owen, 1992). Esta idea únicamente se ha visto explicada en el artículo de Derow y Owen, pero el artículo no da más información acerca de esta teoría.

Los modelos descritos se explican en la siguiente cita, e informan por qué los hongos no ocupan todo el documento: “una de las razones por las que las manchas de *foxing* no cubren una página completa podría ser que los ácidos secretados por los hongos se acumulan, lo que finalmente reduce el pH lo suficiente como para reducir el crecimiento de hongos” (Derow y Owen, 1992). Apoyando la causa, en 1988, el autor Gallo transmitió que *foxing* se podría dar por la combinación de metales, hongos y factores ambientales (como se cita en Choi, 2007).

En base a esta relación entre manchas de hongos y partículas metálicas, las cuales llegan a generar *foxing*, Liams y Beckwith demostraron en 1935 que el añadido de hierro en las manchas de hongos aumenta su decoloración y la mancha adquiere el color del óxido férrico, perdiendo así su tonalidad marrón (como se cita en Choi, 2007).

La segunda sugerencia vinculada a reacciones es la formación del *foxing* producida a partir de la reacción entre glucosa (producto de biodegradación de la celulosa), ácido málico (metabolito fúngico) y aminoácidos (resultado de la degradación de las células fúngicas) (Arai et al, 1990). En este caso, no interfieren las partículas metálicas. El estudio explica que los hongos en crecimiento metabolizan ácidos orgánicos, específicamente el ácido málico (ácido mayormente encontrado en el análisis), este al estar un largo período en contacto con la celulosa del papel hace que se produzcan los productos de biodegradación del papel, celooligosacáridos y glucosa (Arai et al, 1990). Al suceder esto, se produce una reacción entre glucosa, ácido málico, más aminoácidos y que esta reacción da lugar a la formación de *foxing* (Arai et al, 1990). En referencia a estos últimos, se encontraron 16 aminoácidos diferentes que incluían una gran cantidad de ácido gamma-aminobutírico (Arai et al, 1990). En relación con la producción de glucosa, esta se ha expuesto de la siguiente manera:

“Los hongos en crecimiento³⁴ metabolizan el ácido málico y otros ácidos orgánicos alrededor de sus hifas, y estos ácidos orgánicos se depositan en las fibras del papel. La celulosa del papel es atacada gradualmente y produce celooligo-sacáridos y glucosa, después de haber estado en contacto con el ácido málico y otros ácidos orgánicos durante mucho tiempo” (Arai et al, 1990).

Otra de las propuestas, también realizada por Arai, pero en el año 2000, sugirió la formación del *foxing* a partir de la reacción entre glucosa y aminoácidos presentes en el micelio, esta reacción se denomina reacción de Maillard (como se cita en Choi, 2007).

Esta relación entre la acción combinada de la actividad metabólica microbiana y la oxidación de la celulosa sobre el papel (residuos de glucosa), también fue notificada en el último estudio más reciente encontrado (Szulc et al., 2018). El estudio también comunicó que no halló ninguna diferencia en el contenido de iones metálicos entre las áreas de manchas *foxing* y las áreas del papel no afectadas (Szulc et al., 2018).

En referencia a qué hongo produce *foxing*, se ha sugerido el moho (como se cita en Choi, 2007). Otro autor cree que los causantes de la formación del *foxing* podrían ser los hongos xerofílicos³⁵ (Arai et al, 1990), estos hongos también se denominan tonofílicos (Michaelsen et al., 2010). Dichos hongos crecen en sustratos con baja actividad de agua (Piñar et al., 2015; Arai et al, 1990). A continuación, veremos ejemplos de hongos que se han mencionado en ciertos estudios:

En 1997, el *Aspergillus*, un moho (Curtis, 2020) fue el grupo de hongo más común que se identificó con la formación de *foxing* (como se cita en Choi, 2007). En relación con este grupo, se informó que pueden dar lugar a la formación de otros hongos, debido a que, en condiciones

³⁴ En referencia a esto, también se ha sugerido que el color marrón rojizo se debe a la madurez del crecimiento fúngico, informándose que, debido a esto, no todas las manchas de *foxing* poseen el mismo tono (kollia, 2004).

³⁵ Si bien, el crecimiento a niveles bajos de actividad de agua, no es la única característica que se ha vinculado a los hongos presentes en las manchas de *foxing*: “Además de la xerotolerancia (crecimiento a niveles bajos de actividad del agua), los hongos presentes en la formación del *foxing*, tienen una inclinación hacia la osmotolerancia (posibilidad de crecimiento en alta presión osmótica, por ejemplo, soluciones concentradas de nutrientes)” (Melo et al., 2019).

secas, tienden a producir agua, este proceso metabólico hace que se reproduzcan otros hongos (Vergara, 2002).

El reporte de hongos xerofílicos se ha notificado en varios estudios; en referencia al género *Aspergillus*, en el año 2000, se sugirió la presencia de la especie *Aspergillus penicilloides*³⁶ (hongo xerofílico) en combinación con otra especie, como hongos causantes de la formación del *foxing* (como se cita en Choi, 2007).

Otro caso de hongos xerofílicos, fue presenciado en el estudio del autorretrato de Leonardo da Vinci, en este se identificó la especie *Eurotium halophilicum*³⁷ (Piñar et al., 2015). Este hongo al igual que la especie *Aspergillus penicilloides*, es habitante del polvo doméstico (Michaelsen et al., 2010).

En un análisis titulado *Fungi in Fox Spots of a Drawing by Leon Wyczółkowski* (Hongos en manchas de *foxing* de un dibujo de Leon Wyczółkowski) se concluyó que el hongo *Eurotium rubrum* era el más efectivo en términos de crear manchas de *foxing* porque su tinción aparecía en todas las pruebas sobre los papeles analizados (Karbowska, 2014). Esta especie xerofílica también fue presenciada en otro estudio realizado en 2019, en el cual se dijo que se observaron esporas de hongos compatibles con especies de *Eurotium rubrum* en las áreas de *foxing* (Sequeira et al., 2019).

Otro reporte de hongos que he encontrado fue mencionado en 2017, estos fueron: *Alternaria Solani* (produce una mancha negra densa), *Fusarium oxysporum* (produce una mancha rosada), *Penicillium notatum* (produce una mancha verde clara), *Chaetomium globosum* (produce una mancha gris parduzca) (Karl, 2017). Se ha informado que estas especies se encuentran comúnmente en las obras de arte en papel (Szczepanowska, 1994).

En lo que respecta a las bacterias³⁸, estudios posteriores al estudio realizado en 1997, llegaron a identificar la presencia de bacterias en ciertos casos (como se cita en Choi, 2007).

³⁶ Esta especie de hongo se encuentra en el polvo doméstico (Michaelsen et al., 2010).

³⁷ Este hongo al igual que la especie *Aspergillus penicilloides*, es habitante del polvo doméstico (Michaelsen et al., 2010).

³⁸ Una condición ambiental es fundamental para la presencia bacteriana, así se ha expuesto: “*lo esencial para la vida bacteriana es un alto nivel de humedad en el medio ambiente*” (Michaelsen et al., 2010).

Posteriormente, un estudio realizado en 2018 informó que las dos bacterias que encontraron, *Gluconobacter* y *Ralstonia*³⁹, se mostraron predominantes en las áreas de *foxing*, pero que estas nunca antes se habían identificado con la formación del *foxing* (Szulc et al., 2018). No se han hallado más artículos en los cuales el tema de la presencia de bacterias en las manchas de *foxing*, se desarrolle más.

Un dato curioso, en cuanto a la tonalidad de la mancha es que la tonalidad marrón propia del *foxing*, parece ser un color que predomina en los hongos. En 2019, se realizó una revisión de la literatura sobre manchas causadas por hongos en el papel, el estudio concluyó lo siguiente: “Las manchas de papel causadas por hongos se asocian principalmente con un color marrón (aproximadamente 54%), y que, de acuerdo con la revisión de la literatura, el 68% de los géneros detectados en las manchas marrones está relacionado con el *foxing*” (Melo et al., 2019). Así, pues, por otro lado, también se expone que de los géneros que producen estas manchas marrones, el 68% de los géneros se vincula con el *foxing*.

5.3. Mecanismo de formación del *foxing*

En el proceso de formación de las manchas de *foxing*, interviene la oxidación, en el siguiente apartado veremos que se dice acerca de este tema.

5.3.1. Oxidación

Sea cual sea el origen del *foxing*, algo que se ha determinado es que la oxidación⁴⁰ localizada de macromoléculas de celulosa es una característica que todas las manchas de *foxing* presentan (Rebrikova y Manturovskaya, 2000; como se cita en Choi, 2007; Bicchieri et al., 2002; Manso, 2009).

³⁹ Se nombraron las siguientes características sobre las bacterias del género *Ralstonia*: “son organismos aerobios, no formadores de esporas, muchas especies que pertenecen a este género, por ejemplo, *Ralstonia solanacearum*, son patógenos de plantas transmitidas por el suelo. Bastantes bacterias de *Ralstonia* tienen la capacidad de producir pigmentos marrones difusibles” (Szulc et al., 2018). Los autores encontraron que estas bacterias producen enzimas que degradan los productos químicos utilizados en la fabricación de papel (Szulc et al., 2018).

⁴⁰ “La oxidación desencadena la decoloración por amarilleamiento y genera un proceso de acidificación que supone la ruptura de la estructura molecular de la celulosa con la correspondiente degradación de la consistencia del papel” (Crespo y Viñas, 1984).

Una reacción entre una molécula de celulosa y oxígeno da lugar a la oxidación, al suceder esto, se forma peróxido de hidrógeno y radicales peróxido (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). La explicación de la intervención del oxígeno en las áreas de *foxing* se debe a que los grupos hidroxilo de las moléculas de celulosa se oxidan al entrar en contacto con el oxígeno, dando como resultado un aumento de grupos carbonilo y carboxilo⁴¹, esto conlleva la obtención de niveles elevados de ácido (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Tras la oxidación se produce hidrólisis de la celulosa, esto es igual al acortamiento del enlace de la celulosa debido a que se produce una ruptura de las largas cadenas de celulosa en otras más pequeñas, lo que da lugar a un área más higroscópica (mayor absorción de agua en el papel) (Michaelsen, 2010).

Se ha informado que la velocidad de acidificación depende de los siguientes factores: *“la tecnología utilizada en la producción de papel, niveles de exposición a la luz durante el almacenamiento, niveles de polvo y suciedad, condiciones de microclima, restos de agentes blanqueantes, lignina en papel”* (como se cita en Choi, 2007; Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Además de estos factores mencionados, metales de transición como hierro (II) y cobre (I), pueden catalizar la oxidación de la celulosa (como se cita en Choi, 2007; Bicchieri et al., 2002). Por otro lado, la condensación de humedad y ácidos de diversos orígenes como, por ejemplo, metabolitos fúngicos o los productos de degradación de la celulosa pueden acelerar este proceso (como se cita en Choi, 2007; Manso, 2009).

En lo que respecta a la presencia de partículas metálicas y condensación de humedad, su intervención ha sido expresada en un estudio realizado en 2001 (Bicchieri et al, 2001). El estudio se realizó sobre documentos de los S. XVI al XVIII envejecidos naturalmente y un papel moderno que se envejeció artificialmente, estos documentos se analizaron por XRF (Fluorescencia de rayos X), dando como resultado lo siguiente: *“la reacción de oxidación localizada podría ser facilitada por el agua acumulada en las áreas heterogéneas y también por*

⁴¹ Un estudio no detectó signos de degradación de la celulosa en las áreas de *foxing*, no obstante, reveló la presencia de grupos carboxilo (Manso, 2009).

la presencia de contaminantes e impurezas” (Bicchieri et al, 2001). Vinculando así, oxidación con partículas metálicas y acumulación local de humedad.

En lo que se refiere a la condensación de humedad, para entender como interfiere este factor en la oxidación, haré una breve explicación acerca de a qué puede deberse la condensación de humedad local.

Los cambios fisicoquímicos en el papel pueden deberse a la condensación local y evaporación de la humedad (como se cita en Choi, 2007), tratando de conseguir constantemente la estabilidad higrométrica con su entorno atmosférico (Crespo y Viñas, 1984).

El papel es un material muy higroscópico y puede ganar o perder vapor de agua en función del grado de humedad relativa que lo rodea, aquí alcanza un equilibrio con el vapor de agua en el aire, pero cuando este equilibrio se rompe, se produce condensación (como se cita en Choi, 2007; Peters: 2000).

El desequilibrio se puede dar por fluctuaciones ambientales (Peters, 2000). En referencia a lo mencionado, se ha dicho lo siguiente: *“Si la temperatura disminuye lo suficiente como para disminuir el punto de rocío, o la velocidad de desorción no puede mantenerse al ritmo de la velocidad de adsorción en un ambiente húmedo con circulación de aire lenta, el contenido de humedad de equilibrio (EMC/ Equilibrium Moisture Content) del papel aumenta y el agua adsorbida es penetrada y acumulada en el papel por condensación capilar”* (Peters 2000).

En base a esta idea, se ha sugerido que la acumulación de agua contenida en el papel puede facilitar la degradación oxidativa de la celulosa, lo que resulta en decoloración (como se cita en Choi, 2007). Se especifica que la condensación de humedad se da en zonas amorfas⁴² del papel, más que en cristalinas, debido a que estas zonas son más porosas y susceptibles a la reacción química (Peters, 2000).

⁴² Al igual que la condensación de humedad, también se ha planteado que la oxidación puede darse en las zonas amorfas del papel (como se cita en Choi, 2007).

Otra teoría, sugerida por el autor Ligterink et al en 1991 informó que el desarrollo de *foxing* ocurre especialmente en áreas con agua estancada temporal, estancamiento causado por procesos de condensación local en el libro y que el tamaño, la forma y la severidad de la decoloración dependerán de este contenido de humedad en el libro (como se cita en Choi, 2007). En este estudio se ha informado que los factores que contribuyen en la condensación y evaporación pueden incluir, temperatura, humedad, presión de aire, porosidad del papel, cualquier irregularidad como rasgaduras o pliegues e incluso partículas de suciedad, hierro, hongos, etc (como se cita en Choi, 2007).

Añadiendo más información sobre el tema, en 1983, el autor Hutchins sugirió que la absorción de humedad local podría ser por las siguientes causas: absorción de humedad del material de apresto, aplicación desigual del apresto, o el espesor desigual de un sustrato de celulosa en sí (como se cita en Choi, 2007).

En cuanto a la oxidación de la celulosa acelerada por hongos, su intervención se ha propuesto por la presencia de ácido oxálico (ácido orgánico producto del hongo) (Piñar et al., 2015). Se ha expuesto de la siguiente forma: *“el papel directo de los hongos en la oxidación de la celulosa y la formación de manchas de foxing podría atribuirse a la producción de ácido oxálico, teniendo en cuenta la presencia de cristales de oxalato de calcio y la erosión de la superficie conectados a algunos puntos de foxing”* (Piñar et al., 2015).

Otra de las teorías acerca de formación de las manchas de *foxing* sugiere que la tonalidad de la mancha se debe a una reacción entre los compuestos de oxidación y los compuestos que contienen nitrógeno (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). El estudio que representa esta idea informa que *foxing* es el resultado de una reacción de aminocarbonilo, esta reacción se da por la densificación de los productos evolucionados de la oxidación (grupos carbonilo) con compuestos que contienen nitrógeno (contaminantes o impurezas propias del papel como metales de transición), la cual acaba por formar compuestos de tonalidad marrón, tipo melanoidina⁴³ (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). Por último, menciona, que cuando se da

⁴³ El estudio compara la tonalidad de la mancha con los compuestos de melanoidina. Los compuestos de melanoidina se generan por la reacción de Maillard, esta es una reacción que se da entre la presencia de glucosa y aminoácidos (teoría expuesta en el apartado 4.2.2. Microorganismos. Hongos y bacterias) (Arai, 1990).

esta reacción, es difícil que se deshaga debido a los enlaces estables que presenta (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). Lo mencionado se explica en la siguiente cita:

“Los productos evolucionados de la oxidación de celulosa pueden entrar en una reacción de aminocarbonilo con compuestos que contienen nitrógeno inherentes al papel o presentes en la contaminación. El resultado de la reacción es la formación de compuestos coloreados de tipo melanoidina que se denominan pigmentos de la edad. Estos productos tienen enlaces estables; por lo tanto, casi no interrumpen y se acumulan con el tiempo” (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

La participación de la oxidación como un mecanismo común del *foxing*, también se ha presenciado en otro estudio que ha sugerido lo siguiente: *“el foxing está relacionado con el envejecimiento acelerado u oxidación de la celulosa en el sitio del foxing facilitado por un agente”* (como se cita en Choi, 2007).

5.4. Resumen de la naturaleza del *foxing*

Gran parte de los artículos mencionan la presencia de *foxing* en materiales celulósicos, así pues, precisan su ocurrencia en papel (Manso, 2009; Biblioteca Médica Nacional, 2013; Melo et al., 2019; Manso et al., 2009) y en tela (Biblioteca Médica Nacional, 2013).

Las manchas de *foxing* se pueden ver en diferentes tipos de papel que datan del S.XVI hasta principios del S. XX (Manso, 2009), no obstante, cuando comenzó a ser más usual, fue en el S. XVII con la introducción de la pila holandesa y en el S.XVIII (Dolores, 1999; Cameo, 2016; Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Zaki, 2016; Manso, 2009), periodo en el cual, además de producirse cambios en la fabricación también comenzaron a realizarse cambios en el contenido del papel, dando como resultado una pulpa de menor calidad (Crespo y Viñas, 1984) e interviniendo así en la estabilidad del papel (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Varios estudios han intentado dar respuesta a la caracterización y al origen de la mancha de *foxing*, sin embargo, la información es poco concluyente tanto para la caracterización como para la causa de la aparición de la mancha (Choi, 2007).

En lo que respecta a las características de las manchas de *foxing*: la forma, el color y el tamaño la describen mínimamente, teniendo en cuenta además que estas características también están sujetas a la interpretación de cada persona (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Manso, 2009). Otra cualidad también nombrada ha sido su acidez (como se cita en Choi, 2007; Bertalan, 2015) y la presencia de oxidación (Rebrikova y Manturovskaya, 2000; como se cita en Choi, 2007; Bicchieri et al., 2002; Manso, 2009).

Una característica distinta también mencionada pero vinculada a los tratamientos, ha sido que, tras un tratamiento de conservación típico de conservación acuosa, la mancha de *foxing* puede volver a aparecer (Bertalan, 2015).

La búsqueda de su causa ha sido investigada desde la década de 1930 (como se cita en Choi, 2007). Han sido varias las técnicas analíticas que se han empleado para intentar hallar el origen del *foxing*, no obstante, se ha informado que ninguna de las técnicas analíticas utilizadas se considera universal en la identificación de *foxing* y no dan respuesta al mecanismo oculto de la creación de estas manchas, por lo que se ha sugerido seguir investigando (Szulc et al., 2018).

Entre las teorías acerca de la formación de las manchas de *foxing*, como se ha leído, ha presentado varias explicaciones. Se sugirió que la mancha de *foxing* podría ser el resultado de reacciones de iones de hierro o cobre, otros autores señalaron un origen biótico (microbiología). Independientemente de cuál sea la causa, lo que se ha determinado como característica común en las manchas de *foxing*, es la presencia de oxidación, la cual también se ha llegado a asociar con la tonalidad de la mancha (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

En referencia a las reacciones de metales, se ha llegado a especificar la participación del hierro (II) y el cobre (I) como causantes de la formación de la mancha de *foxing* (como se cita en Elkhial, 2010) y en lo que respecta al hierro (II) también se ha llegado a sugerir su presencia no como causante sino como factor involucrativo en la formación de la mancha (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992).

Por otro lado, la idea del elemento causal del *foxing* por presencia de metal, fue puesto en duda, tras la realización de un estudio que no halló metal en todas las manchas de *foxing* analizadas (como se cita en Choi, 2007). A pesar, de su no participación como elemento causal, la presencia de estas partículas metálicas se ha notificado en varios estudios (como se

cita en Book and Paper Group Wiki, 1992; Bertalan, 2015). Si bien, no soy una experta en lo que respecta al uso de los instrumentos empleados para la detección de metales, pero pudiera ser que el instrumento utilizado para el análisis del metal no poseyera la sensibilidad suficiente para detectar la presencia de partículas metálicas sea cual sea su concentración o que, en la zona analizada, justamente no se hallaran estas partículas metálicas.

La presencia de ambos metales (cobre y hierro) se ha atribuido al polvo (Rebrikova y Manturovskaya 2000), a compuestos de hierro derivados del agua y elementos de hierro en máquinas de producción de papel (Dolores, 1999). En relación con la presencia de hierro, también se ha dicho que este podría estar ya presente en el papel (pulpa de madera, productos químicos o aditivos inorgánicos) (Vergara, 2002; Michaelsen, 2010; Bertalan, 2015).

En cuanto al origen biótico del *foxing*, se mencionó que los microorganismos presentes en las áreas de *foxing*, pueden haberse depositado en el papel durante su fabricación, tratamiento o uso (como se cita en Elkhial, 2010) y que el papel además resulta tener elementos que son nutrientes para estos microorganismos. En este aspecto se informó que el hecho de encontrar hierro y microorganismos en las áreas de *foxing*, podría deberse a que dichos microorganismos prefieren zonas ya debilitadas como fuente de alimento (como se cita en Piñar, 2015).

Se estableció que la mancha de *foxing* debía ser diferenciada de la mancha de moho (como se cita en Choi, 2007; Vergara, 2002;), sin embargo, parece ser que la única diferencia entre estas dos manchas es la reacción tras un tratamiento.

En lo que respecta a su causa vista desde este origen biótico, se ha sugerido que podría deberse a los compuestos que los organismos dejan en el papel y no a la vitalidad de estos (Arai, 1990; como se cita en Choi, 2007). Si bien, la mayoría de los artículos, en general, asocian la formación de *foxing*, más con la actividad fúngica que con la actividad bacteriana.

La idea de *foxing* como pigmentación microbiológica excretada por el micelio del hongo se propuso (como se cita en Choi, 2007). Un estudio llegó a especificar como causantes; conidios amarillos y micelios marrones (como se cita en Choi, 2007). Otra investigación determinó que podría formarse por autooxidación de lípidos de conidios (Sarantopoulou, 2003; Kollia, 2004).

Entre otras teorías, varias investigaciones asociaron su formación a reacciones, estas fueron las siguientes: reacción de ácidos orgánicos con partículas metálicas (como se cita en Choi, 2007; Vergara, 2002), reacción entre glucosa, ácido málico y aminoácidos (Arai et al, 1990), reacción entre glucosa y aminoácidos, denominada reacción de Maillard (como se cita en Choi, 2007).

Basada en la teoría de Liams y Beckwith, la autora Hey, llegó a proponer un mecanismo dual entre hongos y partículas metálicas con la intervención de la humedad (Como se cita en Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013), esta sugerencia también fue apoyada por otro autor, Gallo (como se cita en Choi, 2007).

El último estudio encontrado, basándose en los componentes orgánicos encontrados y en la no presencia de compuestos que contuvieran cobre o hierro en las manchas de *foxing*, sugirió que *foxing* podría deberse a la acción combinada de la actividad metabólica microbiana y la oxidación de la celulosa sobre el papel (Szulc et al., 2018).

En lo que respecta a qué hongo es el responsable de la formación de *foxing*, se sugirió el moho (como se cita en Choi, 2007; Vergara, 2002). Otro autor sugirió la formación de la mancha de *foxing* causada por hongos xerofílicos también denominados tonofílicos (Arai et al, 1990). Estos hongos xerofílicos se han reportado en varios estudios (Karbowska, 2014; Sequeira et al., 2019; Szczepanowska, 1994). Otra característica también mencionada en la presencia de estos hongos fue la osmotolerancia (Melo et al., 2019). Bacterias también se han detectado en estas áreas (como se cita en Choi, 2007; Szulc et al., 2018), el estudio más reciente encontrado, informó la presencia de bacterias de género *Gluconobacter* y *Ralstonia*, las cuales al parecer nunca antes se habían vinculado con la formación del *foxing* (Szulc et al., 2018).

Independientemente de cuál de estas teorías nombradas ha sido la causante de la formación del *foxing*, la característica en común que ha sido determinada por varios estudios es la oxidación localizada de macromoléculas de celulosa (Bicchieri et al. 2001; Caín 1983; Caín y Kalasinsky 1985; Rebrikova y Manturovskaya, 2000; Manso, 2009). La oxidación ocurre por una reacción entre una molécula de celulosa y oxígeno que forma peróxido de hidrógeno y radicales peróxido (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). Entre los factores que pueden contribuir a acelerar la oxidación se han nombrado los metales, los ácidos (como metabolitos

fúngicos y productos de degradación) y la condensación de humedad (como se cita en Choi, 2007; Manso, 2009), entre otros.

La oxidación puede ser catalizada por metales de transición (cobre y hierro), metales que se han asociado con la formación de esta mancha (como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992; Bertalan, 2015; Rebrikova y Manturovskaya 2000). En cuanto a la aceleración de la oxidación por hongos, se ha especificado que podría deberse por la presencia de ácido oxálico (Piñar et al., 2015).

Y en lo que respecta a la condensación de humedad, se ha notificado que *foxing*, se produce en áreas de acumulación local de humedad y que el tamaño, la forma y la severidad de la decoloración puede deberse al contenido de humedad en el libro (como se cita en Choi, 2007). Se informó también que la condensación de humedad puede deberse a fluctuaciones ambientales (Peters, 2000).

La oxidación, al igual que la acumulación de humedad se han relacionado con la no homogeneidad del papel (como se cita en Choi, 2007). La oxidación, por otro lado, también se ha vinculado con la tonalidad de la mancha, se ha sugerido una reacción aminocarbonilo, reacción que se da por la densificación de grupos carbonilos con compuestos que contienen nitrógeno, los cuales pueden provenir de contaminantes o impurezas propias del papel como metales de transición (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

6. Métodos analíticos

Antes de intervenir sobre el documento, sería conveniente saber si el área de *foxing* contiene metal, microorganismos o los tipos de compuestos de oxidación. El conocimiento de la presencia de estos elementos nos ayudará a saber proceder en cuanto a la elección del tratamiento o las medidas de conservación preventiva. Para la búsqueda de partículas metálicas, se sugieren métodos analíticos desarrollados para la detección de metal, para la presencia biótica se aconsejan métodos de detección de microorganismos y para la identificación de compuestos de oxidación, se sugieren métodos de detección de compuestos de oxidación.

Algo que decir, en lo que respecta a todas las técnicas que se mencionarán, es que, si bien, nos pueden ayudar en la elección del tratamiento, estas técnicas analíticas no se han considerado universales en la identificación de *foxing* y no han dado respuesta al mecanismo oculto de la creación de estas áreas. El estudio que mencionó esta realidad fue realizado en 2018 y lo expuso de la siguiente forma:

“Ninguno de estos métodos es una herramienta universal en el diagnóstico de foxing, y no proporcionan una respuesta integral para explicar el mecanismo subyacente de este fenómeno” (Szulc et al., 2018).

Años atrás, otro autor también sugirió seguir investigando (Bicchieri et al, 2001).

6.1. Métodos de detección de metales en papel

Existe una serie de análisis que permiten la detección de metales, estos son los siguientes: microscopía electrónica de barrido y rayos X de dispersión de energía (SEM o SEM/ EDX), fluorescencia de rayos X (XRF), análisis de absorción atómica, espectroscopía de Mössbauer y Micro Absorción de Rayos X cerca de la estructura del borde (μ -XANES) (Neevel y Reibland, 2005).

En general, estos análisis nombrados, no son fácilmente accesibles debido al costo económico que conllevan, además de tener que trasladar el documento al equipo (Neevel y Reibland, 2005).

Otro inconveniente que se añade también es la baja sensibilidad que poseen, así pues, en el caso del hierro, los análisis mentados no detectan el contenido total de hierro ni distinguen entre el estado de oxidación del hierro (II) y el hierro (III) (Neevel y Reibland, 2005). Si bien, existen dos técnicas que permiten analizar las cantidades relativas del estado de oxidación de hierro (II) y hierro (III), estas se denominan espectroscopía de Mössbauer y Micro Absorción de Rayos X cerca de la estructura del borde (μ -XANES) (Neevel y Reibland, 2005).

En el caso de la técnica de Micro Absorción de Rayos X cerca de la estructura del borde (μ -XANES) se debe de precisar bastante el área a analizar y es una técnica que en una mezcla muy compleja de diferentes compuestos y con un contenido bajo de hierro posee baja sensibilidad (Janssens et al., 2004). Por otro lado, espectroscopía de Mössbauer también posee una baja

sensibilidad y requiere grandes cantidades de muestras (se ha informado una cantidad de hasta media página) (Neevel y Reibland, 2005).

En lo que respecta específicamente a la identificación del hierro, debido a que las técnicas anteriores no resultan ser de fácil acceso, una opción podría ser el uso de indicadores de hierro específicos, los cuales permiten su aplicación en cualquier estudio de conservación (Neevel y Reibland, 2005).

Se ha propuesto un indicador denominado bathofenantrolina⁴⁴, este es un indicador de hierro (II), el cual forma un complejo de color magenta al detectar los iones de hierro (II) (Neevel y Reibland, 2005).

A pesar de solo detectar iones de hierro (II), el indicador posee la capacidad de detectar los iones de hierro (III) cuando estos se reducen a iones de hierro (II) mediante la aplicación de una solución de un agente reductor (compuestos ácidos, p. ácido ascórbico y cítrico, o compuestos neutros, ditionito de sodio) (Neevel y Reibland, 2005). La solución se aplica después de que la tira indicadora haya estado en contacto con el área de prueba, tras la reducción, los iones de hierro (III) se detectarán como iones de hierro (II), este método se ha probado con ácido ascórbico con una solución acuosa al 1% p / p (Neevel y Reibland, 2005). En caso, de solo querer detectar los iones de hierro (III), se opta por un reductor neutro (Neevel y Reibland, 2005).

La ventaja de usar esta tira indicadora es que no mancha el documento (Neevel y Reibland, 2005). Las tiras indicadoras no solo permiten evaluar el estado del documento, identificando así la presencia de iones de hierro II o iones de hierro III mediante una reducción, sino que también permiten evaluar la eficacia y seguir el proceso (decidir si el tratamiento se vuelve a realizar o no) de varios tratamientos para eliminar los iones de hierro (Neevel y Reibland, 2005).

Las tiras de bathofenantrolina han sido probadas en manchas de *foxing* (Neevel y Reibland, 2005). Un estudio identificó iones de hierro II en varias manchas de *foxing* en diferentes

⁴⁴ Posee una baja solubilidad en agua, pero se disuelve fácilmente en etanol, alcohol isoamílico, acetato de isoamilo, cloroformo y n-hexanol. Bathophenanthronline (Neevel y Reibland, 2005).

papeles de trapo de los siglos XVIII y XIX y la prueba efectivamente mostró la presencia de hierro, la cual fue confirmada mediante análisis SEM-EDX y XRD (Neevel y Reibland, 2005).

Por otro lado, otra propuesta más conveniente en lo que respecta a las técnicas de identificación de metales en general, podría ser el examen UV, así pues, se ha informado que las manchas como resultado de iones metálicos muestran una fluorescencia azul (Melo et al., 2019), por lo que se podrían detectar mediante este análisis.

6.2. Métodos de detección de microorganismos en papel

Para demostrar el origen biológico del *foxing*, los métodos analíticos más comunes de detección de hongos en las áreas de *foxing* antes de 1978, fueron las pruebas de cultivo, pruebas de manchas químicas y examen UV (como se cita en Choi, 2007). Otros análisis como la microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica, análisis micológicos (Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013) y análisis metabólico también se han empleado para este objetivo (como se cita en Choi, 2007; Manso, 2009). La tinción con ninhidrina⁴⁵ y negro de amido también se han usado y estas han servido para indicar la presencia de sustancias proteicas en las áreas de *foxing* (Szulc et al., 2018).

En lo que respecta a la fluorescencia UV, se ha informado que las manchas bajo luz UV muestran una fluorescencia amarilla y que esto puede deberse a la presencia de compuestos orgánicos y estructuras fúngicas o a la liberación de melanoidinas (Melo et al., 2019).

Y en cuanto a los análisis metabólicos, estos se han empleado para la detección de metabolitos procedentes de microorganismos (Szulc et al., 2018).

De los métodos mencionados, un estudio realizado en 2019 mostró el porcentaje de la metodología de identificación de hongos reportados en la literatura, en este se concluyó que más del 50% de los hongos se han identificado por métodos de cultivo, el 25% de los autores ha utilizado biología molecular y solo un 14% ha usado métodos de cultivo junto con biología molecular, el resto, un 4% ha usado microscopía electrónica de barrido (SEM) (Melo et al., 2019).

⁴⁵ Se ha informado que la ninhidrina revela la presencia de producto fúngico (como se cita en Choi, 2007).

Entre la microscopía electrónica de barrido (SEM) y los métodos de cultivo, Meynell y Newsam, en su momento informaron que SEM resulta ser más fiable que el método de cultivo (como se cita en Choi, 2007) por las siguientes razones: *“En primer lugar, las esporas de hongos viables son omnipresentes en el aire y aterrizan fácilmente en el papel (Meynell y Newsam 1978). Por lo tanto, un resultado positivo de la prueba de cultivo puede originarse por contaminación coincidente por esporas en el aire, que puede no ser causa real del foxing. En segundo lugar, las esporas envejecidas pueden no ser viables para la prueba de cultivo”* (como se cita en Choi, 2007). Así pues, según lo expuesto, las esporas pueden proceder por contaminación o su desarrollo puede no darse en la prueba de cultivo debido al envejecimiento de estas.

En cuanto a los métodos de biología molecular, un inconveniente que resulta en su aplicación como método de detección, es su costo y experiencia técnica necesaria (Melo et al., 2019). Por último, para la microscopía electrónica de barrido⁴⁶ (SEM), según lo mencionado se ha utilizado con un porcentaje bastante bajo (Melo et al., 2019).

6.3. Métodos de detección de compuestos de oxidación en papel

Los compuestos de oxidación (tipos de grupos oxidados) en las áreas de *foxing* se han detectado por espectroscopia infrarroja (Rebrikova y Manturovskaya, 2000; Manso, 2009; como se cita en Choi, 2007; Bicchieri et al., 2002).

Si existe oxidación, en las áreas analizadas, se deberían encontrar enlaces dobles o triples carbono-carbono o carboxilos (ambos ácido o ésteres) entre otros (Bicchieri et al., 2001). Si en el análisis se haya un mayor contenido de grupos carbonilo en el espectro en lugar de otros, la mancha de *foxing*, tendrá un mejor blanqueamiento tras un tratamiento de reducción. Así se ha expuesto: *“Papeles con mayor contenido de grupos carbonilo en el espectro a otras funciones oxidadas se blanquean más poderosamente después de la reducción”* (Bicchieri et al., 2001). El estudio expone que esta teoría necesita más investigación (Bicchieri et al., 2001).

Por otro lado, la fluorescencia UV, además de emplearse para evidenciar la presencia de microorganismos e iones metálicos, se ha utilizado para confirmar que existe oxidación, así pues, se ha informado que las manchas muestran una fluorescencia azul (Melo et al., 2019).

⁴⁶ Técnica analítica que permite observar la estructura fúngica (Melo et al., 2019).

Se ha propuesto que la fluorescencia en las áreas de *foxing* se debe a la fase de oxidación de la celulosa, la teoría explica lo siguiente: *“la fluorescencia UV disminuye e incluso desaparece a medida que avanza la oxidación y se visualiza en la fase inicial de formación del foxing cuando casi no se visualiza bajo luz natural”* (Rebrikova y Manturovskaya, 2000). Entiendo por esto, que la idea explica que cuando hay más oxidación, se percibe menos fluorescencia y que esta fluorescencia se da cuando el *foxing* está a punto de aparecer.

Si bien, otro autor, informó la misma idea, pero puso en duda que esta fluorescencia se deba a la oxidación, así lo expuso: *“independientemente de la oxidación, un acuerdo predominante es que la fluorescencia UV se detecta en la etapa temprana del foxing. A medida que avanza la formación del foxing, la fluorescencia UV disminuye y el color visible aumenta en su lugar”* (Manso, 2009).

Teniendo presente lo mencionado, independientemente a qué se deba esta fluorescencia, el uso de este método analítico nos permite la examinación de documentos sospechosos de presencia de *foxing* (Krstić, 2013).

7. Tratamientos de conservación-restauración

El *foxing* es un fenómeno en el cual, a pesar de no estar identificado su origen, los estudios realizados nos han permitido conocer un poco acerca de lo que estamos tratando. Según lo leído, independientemente de su origen, sabemos que en las manchas de *foxing*, existe una oxidación localizada, la cual puede ser acelerada por la presencia de microorganismos, partículas metálicas (cobre y hierro) o condensación de humedad, entre otros factores. Y que, además, estos elementos nombrados (microorganismos y partículas metálicas) pueden estar presentes en las áreas de *foxing*.

Además, sabemos que esta oxidación se da en las zonas amorfas del papel, las cuales son más porosas y susceptibles a la reacción química. Y también sabemos que esta oxidación resulta en acidificación que deriva en un debilitamiento celulósico debido a la ruptura de la cadena de la celulosa, por lo cual acabamos por tener en el papel unas áreas localizadas más frágiles y ácidas que el papel circundante. No obstante, también sabemos que si se mantienen las

condiciones⁴⁷ necesarias para evitar el agravamiento del *foxing* presente, esta aceleración podría no darse.

Así pues, una manera de evitar esta aceleración podría ser tomar medidas de conservación preventiva, o bien recurrir al tratamiento de estas manchas mediante los métodos de restauración que la literatura ha aconsejado.

En ciertos casos, nos podemos llegar a plantear la no intervención o realizar un tratamiento, en este aspecto nos pueden surgir preguntas tales como: ¿en qué casos se debe someter el documento a un tratamiento?, ¿las manchas de *foxing* se deben tratar? Por otro lado, también nos pueden surgir otro tipo de preguntas tales como ¿sino sabemos el elemento causal, como sabremos qué tratamiento resulta ser el más idóneo? Entre otras cuestiones.

En cuanto a las preguntas ¿En qué casos se debe someter el documento a un tratamiento?, ¿Las manchas de *foxing* se deben tratar? En este aspecto se sabe que se pueden dar casos en los que el autor decida incorporar el *foxing* como parte de su obra (Choi, 2007), por lo que en estas circunstancias no se debería intervenir.

Continuando con la respuesta a estas preguntas, primero de todo, considero que antes de decidir tratar el documento, se debería tanto de valorar el estado de conservación del documento⁴⁸, la naturaleza del documento y si el documento se mantendrá en unas condiciones que no propicien la aparición de más *foxing* o su agravamiento.

Si se decide actuar ya sea porque esta intervención sea necesaria (el documento no se mantendrá con unas medidas de conservación preventiva que eviten la aparición de más *foxing*, la acidificación⁴⁹ podría conllevar la pérdida del sustrato o la supervivencia del documento dependa de esta intervención, entre otros casos) o por fines estéticos, se deben de tener presentes qué inconvenientes pueden surgir según el tratamiento escogido.

⁴⁷ Hablaremos de este tema en el apartado de conservación preventiva.

⁴⁸ En este aspecto, además de valorar el estado de conservación en general del documento, habría que realizar los métodos analíticos correspondientes en las manchas de *foxing* para saber qué podemos tener en estas áreas.

⁴⁹ En caso de que la mancha contenga un pH altamente ácido (pH 3-4) (Tacón, 2009).

Entre los tratamientos empleados para la reducción del *foxing*, destacan: limpieza acuosa, tratamientos de desinfección, tratamientos de desacidificación, el uso de agentes blanqueantes, enzimas, tratamiento por láser y limpieza electroquímica.

En base a estos tratamientos, teniendo en cuenta la pregunta ¿sino sabemos el elemento causal, como sabremos qué tratamiento resulta ser el más idóneo? Si bien es cierto, que el conocimiento sobre el elemento causal del *foxing*, ayudaría a saber proceder en su tratamiento (Choi, 2007), a pesar de no saberlo, considero que el uso de los métodos de identificación puede ser de gran ayuda en este aspecto.

Antes de explicar más detalladamente las sugerencias de tratamientos para la eliminación o reducción del *foxing* se explicarán las medidas de conservación preventiva sugeridas según la literatura.

7.1. Conservación preventiva

Los papeles con manchas de *foxing*, presentan oxidación localizada que puede ser acelerada por la presencia de microorganismos, partículas metálicas o condensación de humedad (como se comentó en el apartado anterior), así pues, una forma de evitar que esta aceleración se realice es mantener los documentos con manchas de *foxing* en unas condiciones que no agraven o propicien la aparición de más *foxing*.

En lo que respecta a las partículas metálicas (cobre y hierro), en caso de estar presentes en las manchas de *foxing*, deberíamos tener en cuenta de no someter los papeles a una HR alta, no superar el rango de temperatura sugerido y evitar las fluctuaciones de temperatura y HR, para así eludir así una activación de estos iones metálicos.

Así pues, se ha mencionado que la oxidación de la celulosa catalizada por los metales de transición (hierro y cobre) es más rápida cuando la Humedad Relativa es alta (Como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992). En referencia a lo mencionado se ha llegado a determinar que el hierro, por encima de una humedad relativa superior al 70% se corroe (Como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992). Otro autor, sin embargo, opina que el *foxing* aparece con

una humedad relativa superior al 75% (Dolores, 1999). En cuanto a la temperatura, se ha sugerido que se puede activar a partir de 35°C (Dolores, 1999).

También se ha aconsejado que, para evitar la corrosión del cobre, los papeles posean un almacenamiento al 40% de Humedad Relativa en presencia de iones como el cloruro (Como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992). También se ha informado lo siguiente acerca del sulfuro de hidrógeno: “En presencia de sulfuro de hidrógeno, que puede provenir de la contaminación del aire, se forma sulfuro de cobre negro alrededor de las manchas” (como se cita en Elkhial, 2010), por lo que también se debería tener en cuenta la presencia de contaminantes como este.

En cuanto a la presencia de microorganismos en las manchas de *foxing*, se ha mencionado que estos pueden estar muertos o en estado inactivo (latente), para evitar la germinación de los hongos en caso de activarse, es conveniente, evitar la presencia de polvo o que el sustrato (papel) se encuentre deteriorado, ya que estos elementos servirían como fuente de alimento (como se cita en Choi, 2007).

En cuanto a la activación del microorganismo, se sabe, que los microorganismos pueden dañar y destruir el papel, utilizando como fuente de alimento el carbono del papel y destruyendo las fibras, más aún si estas áreas se encuentran debilitadas (Karl, 2017).

El control de la Humedad Relativa y temperatura también es crucial para el desarrollo de microorganismos, se sabe que estos pueden crecer en sustratos con baja actividad de agua y, por otro lado, también se sabe que una Humedad Relativa superior al 65% y una temperatura superior o entre 25%-35% también puede favorecer su desarrollo (Derow y Owen, 1992), por lo que se deberían de tener en cuenta estos aspectos a la hora de elegir el rango de Humedad Relativa y temperatura más conveniente. También se debe de mantener una correcta ventilación para evitar su presencia (Derow y Owen, 1992).

Otro aspecto para valorar es que, en ambos casos, tanto para la presencia de partículas metálicas como para la presencia de microorganismos, se debería controlar la exposición a la luz, o quizás utilizar luz con filtros, debido a que, en el caso de los metales, sus propiedades fotocatalíticas podrían cambiar el tono de la mancha de *foxing* (Bertalan, 2015) (además de favorecer la oxidación) y en lo que respecta a los microorganismos, se sabe que la luz

ultravioleta (entre otros factores) puede hacer que estos microorganismos en estado latente se activen (como se cita en Choi, 2007).

Por otro lado, para la condensación de humedad, deberíamos controlar que no se produzcan fluctuaciones de humedad, por lo que habría que tener un control.

En base a lo mencionado, la posibilidad de impedir aún más el desarrollo del *foxing*, además de mantener los documentos en condiciones controladas de almacenamiento, es el empleo de papel libre de ácido (Krstić, 2013).

7.2. Sugerencias ante la aportación de humedad en papeles que contengan manchas de *foxing*

La aportación de humedad, puede ser un problema a la hora de realizar ciertos tratamientos tales como el lavado, la desacidificación y el blanqueo. Si bien, esta aportación de humedad puede suponer un problema tanto para los elementos sustentados como para el propio sustrato, por consiguiente, se han buscado soluciones ante este inconveniente.

El primer paso antes de llevar a cabo un tratamiento en húmedo es realizar una prueba de solubilidad a los elementos sustentados. Es imprescindible la evaluación de los medios en el solvente utilizado (ya sea agua u orgánico) debido a que estos medios se pueden solubilizar (Zervos, 2015), para prevenir este riesgo, se puede optar por la fijación o por las barreras volátiles como el ciclododecano u otros fijadores como D4 (octametilciclotetrasiloxano), también por métodos mediante los cuales se pueda controlar la llegada del agua a las tintas: uso de geles y uso de baños por contacto y capilaridad.

En el siguiente apartado se realiza una explicación acerca de las formas de aplicación que se sugieren, tanto para técnicas locales como generales, en tratamientos en húmedo.

Método de fijación

Podemos intervenir papeles con manchas de *foxing*, en los cuales haya elementos sustentados sensibles a la acción del agua, por lo que una forma de que estas zonas no se vean

comprometidas a la hora de realizar el tratamiento en húmedo que se desee aplicar, podría ser el uso de métodos de fijación.

Como método de fijación, el ciclododecano, podría ser una opción, este es un hidrocarburo cíclico saturado, químicamente estable e inerte, perteneciente a un grupo denominado *volatile binding media* (consolidantes⁵⁰ temporales volátiles). Sirve de protector/hidrorepelente temporal, gracias a su capacidad para sublimarse (pasa del estado sólido a gaseoso). Otra de sus cualidades es su no alteración hacia las tintas (CTS España, 2009).

Un estudio realizado en 2007 introdujo una técnica de impermeabilización de doble capa basada en ciclododecano y Paraloid B72 para la fijación de tintas y colorantes (como se cita en Zervos, 2015), por lo que esta combinación también podría ser una opción.

Otra posibilidad es el uso del producto D4 (octametilciclotetrasiloxano). Wolbers y Plann, examinaron su idoneidad en comparación con etanol y alcohol bencílico, con el fin de prevenir el movimiento de colorantes solubles (Wolbers y Plann, s.f). El estudio fue aplicado en un tratamiento local acuoso sobre papel. D4 funcionó bien, así lo expusieron: *“D4 fue el único solvente probado que no causó la interrupción de los medios sensibles al agua cuando se aplicó en exceso. Todos los solventes probados no lograron mantener en su lugar los medios de diseño durante la aplicación de agua”* (Wolbers y Plann, s.f), no obstante, se desconoce el tiempo de retención de D4 en el sustrato por lo que se ha sugerido seguir investigando sobre esto (Wolbers y Plann, s.f).

Aplicación de geles

La aplicación de geles también es otra posibilidad de uso, cuando las manchas de *foxing* se encuentran con medios sensibles al agua, si bien, la aplicación de geles no sólo es útil en este caso, sino también cuando los papeles a tratar no permiten una humectación en general.

El uso de geles permite un mejor control sobre la penetración, difusión y disminución de la absorción del solvente (Leroux, 2016). También se ha informado que su efectividad de limpieza es equiparable a la efectividad del sistema tradicional del lavado con agua (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

⁵⁰ Además de ser un fijativo, es un consolidante (CTS España, 2009).

Hughes y Sullivan informan que en los geles se puede modificar⁵¹ la concentración⁵², el espesor⁵³ de fundición, aumentar el contacto con una ligera presión y cambiar las soluciones acuosas utilizadas o agregar solventes orgánicos⁵⁴ (Hughes y Sullivan, 2016) . Modificaciones que se realizan para adaptar el gel a un tratamiento específico (Hughes y Sullivan, 2016). Todas estas modificaciones descritas sirven para la reducción de manchas locales y baño general de objetos de papel (Hughes y Sullivan, 2016).

Para los papeles que no se pueden mojar en general o con medios sensibles, se aconseja el uso geles polisacáridos tales como gel agarosa⁵⁵ o goma Gellan en concentraciones altas (Hughes y Sullivan, 2016).

- Para papeles que no se pueden humedecer en general, se suele optar por geles más delgados, estos, además, permiten controlar la formación de aureola (Hughes y Sullivan, 2016).
- Para un lavado en general, se puede optar por geles más gruesos, este espesor proporciona un mayor almacenamiento de agua (Hughes y Sullivan, 2016).

Por otro lado, si buscamos tratar los documentos con manchas de *foxing* y que el gel aplicado no deje residuos⁵⁶, además de poseer una alta capacidad de retención, dos geles que cumplen

⁵¹ Los métodos más comunes para modificar soluciones acuosas son el ajuste del pH, la conductividad y la adición de quelantes, enzimas o agentes reductores (Hughes y Sullivan, 2016).

⁵² Se sabe que las concentraciones de los geles polisacáridos rígidos varían de 1% a 10% dependiendo de la aplicación (Hughes y Sullivan, 2016). Cuanto mayor sea la concentración del gel, mayor acción capilar tendrá (extracción de productos de degradación), debido a la disminución del tamaño de poro (Hughes y Sullivan, 2016).

⁵³ El espesor de fundición se modifica para controlar la difusión del solvente (Hughes y Sullivan, 2016).

⁵⁴ Para el añadido de solventes orgánicos, en el caso de los geles polisacáridos como la goma Gellan o agarosa, estos se pueden remojar en un solvente o mezcla de solventes por aproximadamente 24 horas para convertir el gel acuoso en un gel solvente (Hughes y Sullivan, 2016). Se aconseja el uso de solventes polares como acetona y alcoholes en vez de no polares para un mejor funcionamiento del gel, debido a la estructura química de los geles de polisacárido (llenos de grupos hidroxilo y ácido carboxílico) (Hughes y Sullivan, 2016).

⁵⁵ Un estudio decidió emplear gel de agarosa al 6% para la reducción de una aureola y el resultado fue bueno, la aureola prácticamente desapareció (Hughes y Sullivan, 2016).

⁵⁶ En este aspecto quería señalar que geles a base de éteres de celulosa dejan residuos, por lo que tras el tratamiento estos deben eliminarse "*Después de la evaporación del solvente, estas sustancias realmente forman una película elástica y adhesiva que se adhiere a la superficie externa de las fibras individuales*" (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

dichas características son el gel polisacárido Gellan gum (goma Gellan) y el gel químico artificial Nanorestore Gel ©⁵⁷ (Leroux, 2016).

No obstante, según el tratamiento que se requiera realizar, general o local, se recomienda un tipo de gel u otro, en el siguiente apartado veremos qué producto se sugiere en cada caso.

En el caso de que se buscara aplicar un tratamiento local sobre las manchas de *foxing*, el producto más adecuado para el tratamiento sería Nanorestore Gel © por su alta capacidad de retención (Leroux, 2016). A pesar de haber sido desarrollado específicamente para la limpieza de superficies pintadas, tras mostrar buenos resultados en combinación con etanol, en la eliminación de una cantidad de tinción significativa de residuos de cinta sensible a la presión sobre documento y no dejar aureola (además de no depositar residuos), se ha propuesto para el tratamiento local de soporte de papel (Leroux, 2016). Entre sus características, es un producto compatible con solventes orgánicos acuosos y polares, se vende en hojas de tamaño limitado y en comparación con otro gel como la goma Gellan, es un producto más caro, además de que Nanorestore Gel © solo está disponible en Italia (Leroux, 2016).

Por otro lado, en el caso de que se buscara aplicar un tratamiento general sobre las manchas de *foxing*, el producto más adecuado para el tratamiento sería la goma Gellan⁵⁸, esta se sugiere para el tratamiento de superficies medianas a grandes, la cual además posee la posibilidad de ser modificada de tamaño y forma (Leroux, 2016). Se aplica para el lavado de papel y para algunos tratamientos de desacidificación o blanqueamiento (Leroux, 2016), también puede ser portadora de soluciones enzimáticas y de soluciones de reducción – oxidación (Iannuccelli y Sotgiu, 2010), entre otros.

⁵⁷ “Nanorestore Gel © ha sido desarrollado por los miembros del proyecto Nanoforart, una colaboración de especialistas de diversas disciplinas y países. El objetivo principal del proyecto fue el desarrollo de nanomateriales para la conservación del patrimonio cultural” (Leroux, 2016).

⁵⁸ La concentración del gel sobre el papel dependerá de los siguientes factores: “La concentración ideal de gel Gellan depende del grado de humectabilidad de cualquier papel a tratar. El grado de la porosidad superficial del papel y su nivel de humectabilidad, de hecho, dependerá del tipo de fibra que conforma la pulpa, de la extensión y tipo de tamaño presente, así como el nivel de refinamiento de las fibras de celulosa y el estado de conservación de los materiales presentes” (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

La investigación sobre la aplicación del gel Gellan realizada por el laboratorio de física ICPAL en el gel después de un tratamiento simple ha llegado a la siguiente conclusión: *“el gel ha resaltado que la intervención no causó variaciones significativas en la opacidad original de los soportes que fueron tratados, mientras que allí fue una mejora moderada en el nivel de brillo y una reducción en el color amarillento medido según el color sistema de coordenadas de CIE Lab. Aquí no provoca modificaciones estructurales o de superficie”* (Iannuccelli y Sotgiu, 2010). Para papeles muy oxidados o ácidos se han empleado concentraciones de 2,3 y 4% (Iannuccelli y Sotgiu, 2010). Como se sabe, las manchas de *foxing* presentan acidificación, por lo que este gel, según el estudio realizado, resultaría efectivo.

El producto se puede usar con disolventes acuosos y puede prepararse con una pequeña cantidad de alcohol (Leroux, 2016). Su capacidad de retención es mayor que otros geles físicos, en base a esto, se ha informado que entre otro gel polisacárido como agar agar, Gellan es más transparente y efectivo, especialmente a bajas concentraciones (1-2%) (Leroux, 2016). Entre las marcas de Gellan disponibles en el mercado; Gelrite y Gelzan CM y Phytigel, el gel Gelzan⁵⁹ CM, resulta ser el más transparente y el que mejor estabilidad posee (Iannuccelli y Sotgiu, 2010). Otra opción es el empleo de Kelcogel GC-LA, este es igualmente efectivo, pero su ventaja es ser más económico (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

Tratamiento por unidad capilar; lavado por contacto con papel secante

El lavado con papel secante, puede ser una opción cuando los papeles con manchas de *foxing* no puedan someterse a un lavado por inmersión.

La comparación entre el lavado por contacto y el lavado por inmersión se ha realizado teniendo de base la eliminación de ácidos durante el lavado con cada uno de estos tratamientos. El estudio fue realizado en 2007 por Uchida et al., y concluyeron lo siguiente: *“Este estudio muestra que cuando ya no se observa que la decoloración se mueva de un objeto, esto no significa necesariamente que se hayan eliminado todos los ácidos removibles. Algunos ácidos específicos requieren que se lave mucha agua, lo que pone en desventaja el lavado secante en comparación con el lavado por inmersión. Sin embargo, cuando un objeto no puede*

⁵⁹ Se ha mostrado su capacidad para gelificar soluciones acuosas desacidificadoras basadas en propionato de calcio (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

lavarse por inmersión, el resultado de que el lavado por inmersión sea más efectivo que el lavado por transferencia es irrelevante” (como se cita en Schalkx et al, 2011). En base a esto, también se podría pensar que el lavado por inmersión es aconsejable en documentos con gran abundancia de acidez.

Por otro lado, el lavado con papel secante tradicional también se ha comparado con el uso de geles, específicamente con el baño en una lámina de goma Gellan (Hughes y Sullivan, 2016). Entre ambos lavados, el lavado con gel resultó ser más eficiente en los siguientes aspectos (Hughes y Sullivan, 2016):

- En la eliminación uniforme de los productos de acidificación.
- En la eliminación de los productos de acidificación presentes en un papel laminado.

Estos aspectos se podrían tener en cuenta a la hora de realizar el tratamiento sobre papeles con manchas de *foxing*. Así se expuso el estudio:

Para la goma Gellan se utilizó una concentración al 2% (p / v) preparada con una solución acuosa diluida de acetato de calcio (0,4 g / l) (Hughes y Sullivan, 2016). El lavado con gel fue más eficiente, ya que se visualizó una lámina más brillante en comparación con el tratamiento del lavado de papel con secante (Hughes y Sullivan, 2016). Además, la eliminación de los productos de degradación solubilizados con goma Gellan fue mucho más uniforme en la lámina lavada en gel que en la lámina lavada con papel secante, se cree que puede ser debido a la capacidad del gel para conformarse y hacer un excelente contacto con el papel (Hughes y Sullivan, 2016).

El tratamiento, además, fue exitoso en otro objeto que no podía someterse a un tratamiento acuoso completo por inmersión o lavado por flotación, debido a que se trataba de un papel laminado (se temía una separación de capas). Se pretendía una reducción de la decoloración general y fuertes aureolas. Aplicando la misma proporción de gel mencionado en el apartado anterior, la apariencia de la impresión mejoró (Hughes y Sullivan, 2016).

Tipo de agua

El tipo de agua también podría resultar beneficioso cuando se desee eliminar manchas de *foxing* de forma local y en papeles sensibles a la humedad. Así se ha expuesto:

El ajuste de la conductividad⁶⁰ de la solución resulta beneficioso para el papel sensible a la humedad e idóneo para las técnicas de tratamiento locales cuando se usa hisopos, cataplasmas y geles rígidos de polisacárido (Hughes y Sullivan, 2016), ya que mejora el rendimiento del tratamiento.

El ajuste de la conductividad parece tener una gran importancia en la conservación del papel, así se ha expuesto: *“Con un conocimiento de las propiedades de la conductividad eléctrica en la solución, los conservadores de papel pueden diseñar tratamientos acuosos que sean más sensibles a las necesidades específicas de los objetos a la mano, logrando objetivos de reducción de manchas y minimizando la hinchazón de las fibras de papel”* (Hughes y Sullivan, 2016). Y es que uno de las consideraciones a tener en cuenta es la mencionada, lograr la reducción de la mancha sin causar cambios en la celulosa del papel.

Entre los tipos de agua que no debemos usar para el tratamiento del *foxing* tenemos:

- Agua corriente: se desaconseja por los elementos oxidantes que contiene (como el cloro, el ozono y elementos metálicos), ya que pueden causar oxidación (Tacón, 2009). Teniendo en cuenta que el área de *foxing* ya se encuentra oxidada, usando este tipo de agua agravaríamos el problema.
- El agua desionizada o destilada puede sustraer elementos beneficiosos para el papel, como el magnesio y el calcio, lo que da lugar a una reducción de resistencia a la tracción después del envejecimiento (Hughes y Sullivan, 2016). El agua desionizada⁶¹

⁶⁰ La conductividad se expresa en la unidad siemens (S) (Hughes y Sullivan, 2016). *“El agua pura, como el agua desionizada o destilada, es un conductor pobre y produce valores de conductividad de casi cero siemens / cm”* (Hughes y Sullivan, 2016).

⁶¹ Si bien es cierto que el agua desionizada por sí sola no puede eliminar una gran cantidad de ácido de los materiales a base de fibra, el añadido de una sal aumenta los beneficios del lavado (Hughes y Sullivan, 2016). Así se ha expuesto: *“Para neutralizar los ácidos en el papel y amortiguar la formación de ácidos después del tratamiento, el lavado se puede combinar con el agente alcalino hidróxido de calcio, este debe usarse en concentraciones muy bajas para lograr niveles de pH apropiados tanto para las fibras de papel como para los medios. Para la reducción de manchas, no obstante, para fines de*

por sí sola, en el caso de aplicarla sobre manchas de *foxing*, no se recomendaría debido a que este tipo de agua posee capacidad de corroer metales como el cobre (además de absorber dióxido de carbono de la atmósfera) y como se comentó en el apartado de reacciones de metales, existe la posibilidad de encontrar estas partículas en las áreas de *foxing* (Hughes y Sullivan, 2016).

Para papeles que contienen muchas impurezas dañinas, es mejor usar agua purificada en laboratorio con especies iónicas añadidas (Hughes y Sullivan, 2016), así pues, se ha informado que utilizar agua de alta conductividad puede acelerar la reducción de manchas durante el tratamiento (Hughes y Sullivan, 2016). Por consiguiente, para las manchas de *foxing*, se optaría por el uso de agua purificada con una alta conductividad.

El uso de soluciones isotónicas⁶² se aconseja en papeles altamente oxidados o papeles vulnerables a la hinchazón, debido a que su empleo reduce el riesgo de cambios superficiales en tratamientos acuosos (Hughes y Sullivan, 2016). Por otro lado, también se ha considerado el uso de una solución hipo o hipertónica, no obstante, se prefiere usar una solución isotónica por el siguiente motivo: *“A veces puede ser deseable alentar la hinchazón o acelerar la velocidad de difusión para una eliminación más eficiente de los productos de decoloración, creando una solución hipo o hipertónica. Sin embargo, en muchos otros casos, es más importante minimizar el alcance del cambio físico, proteger los medios sensibles y / o retener la textura del papel, mediante el uso de una solución isotónica. Procesos adicionales están trabajando en la aplicación de una solución salina de conductividad moderada a una hoja de papel cuando el objetivo es limitar la hinchazón y extraer la decoloración”* (Hughes y Sullivan, 2016). Así pues, en este aspecto, deberíamos de valorar qué nos conviene más, si extraer las manchas de *foxing* de forma más eficiente, pero causando cambios en el papel o si no extraer de manera tan eficiente las manchas de *foxing* para así no causar un cambio en el papel.

neutralización y reducción de manchas, a menudo pueden ser preferibles soluciones de sal más concentradas” (Hughes y Sullivan, 2016).

⁶² La solución isotónica se consigue de esta forma: *“Para lograr la isotonicidad (o casi isotonicidad) en solución, primero se debe medir y registrar el pH y la conductividad de un soporte de papel. Estas mediciones pueden lograrse con medidores de pH y conductividad portátiles, utilizando tapones de agarosa como vehículo para el contenido iónico, de acuerdo con el método demostrado por Chris Stavroudis en un video publicado por el Getty Conservation Institute”* (Hughes y Sullivan, 2016).

Además del ajuste de la conductividad, el pH también resulta de gran importancia ante la hinchazón de las fibras (Hughes y Sullivan, 2016). Por ello, es importante medir el pH, si bien, cuando este se mide por las técnicas tradicionales de medición de pH, el pH obtenido no es el mismo que obtendríamos midiendo el pH dentro de la pared de la fibra de celulosa, este último resulta ser más bajo (como se cita en Hughes y Sullivan, 2016). Así se menciona en un ejemplo: *“Mientras que un papel a granel podría medir pH 6.0 por extracción en frío, el pH dentro del interior de sus fibras podría ser tan bajo como 3.0”* (Hughes y Sullivan, 2016).

En base a esta diferencia de pH, para lograr resultados más exactos se propuso que las mediciones de extracción de pH en papel se realizaran en una solución de sal neutra (como cloruro de sodio o potasio) (Hughes y Sullivan, 2016). Así se expresó: *“las diferencias interiores y exteriores en el pH se alivian a medida que se reduce la conductividad de la solución a granel”* (Hughes y Sullivan, 2016).

7.3. Lavado

La tinción localizada se puede tratar con métodos para reducir manchas, un método empleado para este objetivo es el lavado acuoso, si bien, antes de realizar este tratamiento, en caso de estar presentes inclusiones de metal u esporas de hongo, antes del lavado, se hubiera llevado a cabo una remoción mecánica (como se cita en Choi, 2007).

El tratamiento acuoso se puede realizar por técnicas de lavado locales o generales. El método consiste en usar agua para conseguir la eliminación de compuestos solubles procedentes de la hidrólisis del papel y oxidación, metabolismo de microorganismos y/o contaminación atmosférica (Zervos, 2015),

Las manchas de *foxing* son ácidas, esta acidez, puede provenir tanto de la acción fúngica como de la oxidación catalizada por iones metálicos (Derow y Owen, 1992), teniendo presente que el lavado acuoso también contribuye a disolver los productos de degradación ácidos del papel, este método resulta eficiente en este aspecto.

El método también se recomienda cuando el contenido de metales de transición (hierro y cobre) es bajo (Malešić et al., 2008), como se comentó en la naturaleza del *foxing*, la tinción de

la mancha puede ser el resultado de contaminantes de hierro (II), estos iones son solubles en agua, por lo que el lavado resulta apropiado para su eliminación (Prestowitz, 2016).

En lo que respecta al *foxing* inducido por microorganismos, cuando un papel ha sido infectado por hongos que excretan productos hidrofóbicos, se recomienda que antes del lavado⁶³, se rocíe con una mezcla de etanol o isopropanol y agua (30-50% de alcohol) (como se cita en Zervos, 2015).

Antes de someter el material al uso de agua se tiene que considerar el nivel de porosidad, la higroscopicidad, el estado de conservación y las características morfológicas del material (Iannucelli y Sotgiu, 2010).

Beneficios

Dos beneficios ante el lavado: regeneración de puentes de hidrógeno alterados durante el envejecimiento del papel y mejor visualización del papel (además de eliminar la acidez soluble en agua del papel) (Tacón, 2009).

Inconvenientes

No todo son ventajas, el lavado también posee inconvenientes, por ejemplo, en el caso del lavado por inmersión. Durante el tratamiento se pueden eliminar las cargas y aprestos originales (Tacón, 2009). En caso de que se lleguen a retirar tras el lavado, se debe ser considerado que se está dejando al papel sin una protección contra los contaminantes (Tacón, 2009). Entre los efectos, podemos provocar una alteración dimensional del papel, modificación del relieve y también cabe la posibilidad de que se produzcan roturas (Tacón, 2009). En referencia a este último efecto, el lavado por inmersión, no se aconseja en papeles en muy mal estado, es importante tenerlo en cuenta, debido a que el estado de conservación del papel puede verse afectado (Tacón, 2009).

Por otro lado, otra de las limitaciones, es la posible difusión de los iones hierro (Tacón, 2009).

⁶³ Tiempo de recomendación: *‘Para la limpieza acuosa, se recomienda un baño con un cambio de agua cada de 5-10 minutos pudiéndose alargar hasta 40 -80 minutos’* (como se cita en Zervos, 2015).

7.4. Desinfección

El tratamiento aplicado para la reducción de manchas de moho también ha sido usado para la reducción de manchas de *foxing*, en este aspecto, destaca el uso del óxido de etileno o timol, los cuales se encuentran en desuso por sus efectos adversos sobre la salud (Vergara, 2002). Así pues, autores han informado del uso de fungicidas y fungistáticos⁶⁴ para el tratamiento del *foxing* (Derow y Owen, 1992).

En el siguiente apartado se mostrarán los productos más importantes que se sugieren para la desinfección (como se cita en Zervos, 2015). En algunos de estos productos que se describirán, no se menciona ni los riesgos para la salud del personal ni los efectos negativos sobre los materiales tratados (como se cita en Zervos, 2015).

Etanol (alcohol etílico). Desinfectante fúngico, capaz de inhibir el crecimiento fúngico, pero no de matar las esporas (como se cita en Zervos, 2015). En caso de actividad biológica activa, se suele aplicar una solución de etanol al 70%⁶⁵ (como se cita en Zervos, 2015).

Propionato de calcio. Desinfectante fúngico (como se cita en Zervos, 2015) y desacidificador (Tacón, 2009). Una forma de inhibir el crecimiento de hongo es aplicar una solución saturada (3.5 g / L) de propionato de calcio en etanol (Zotti et al., 2008).

Parabenos. Ésteres del ácido p-hidroxibenzoico, presenta propiedades fungicidas y bactericidas (como se cita en Zervos, 2015). Al parecer varios estudios han informado que este producto prácticamente no es tóxico, carcinógeno, genotóxico (capaz de causar toxicidad genética/daños al ADN) ni teratogénico (capacidad de causar defectos de nacimiento), con buena estabilidad y efectos secundarios mínimos (Sequeira et al., 2017).

⁶⁴ Los fungistáticos, una vez, evaporado el producto, dejan de inhibir el crecimiento de hongos (Derow y Owen, 1992).

⁶⁵ Este porcentaje se sugiere por la siguiente explicación: “Se ha discutido la efectividad del alcohol etílico o la acetona en altas concentraciones como biocida. Florian sugirió el uso de una mezcla 70/30 de etanol / agua como biocida, afirmando que teóricamente, un alcohol al 70% actúa como disolvente y agente humectante en la pared celular haciéndolo permeable. El 30% de agua transporta el alcohol al citoplasma, lo que provoca la desnaturalización de las proteínas. A concentraciones de alcohol más altas, el agua no es suficiente para llevar el alcohol al citoplasma, por lo tanto, solo actúa como un disolvente que hace que la pared celular sea permeable al agua y mejora la activación” (como se cita en Choi, 2007). Teniendo presente, esto, no es conveniente aplicar un porcentaje superior al 70% de alcohol ya que ayudaríamos en la activación del microorganismo.

Un estudio realizado por Neves et al en 2009, mostró una inhibición total del desarrollo de hongos⁶⁶ mediante la combinación de una mezcla de parabenos (metil y propil parabenos) con un desacidificante (propionato de calcio). El estudio empleó una mezcla de metil parabeno al 0,5% y propil parabeno al 1%, en solución etanólica al 85% (con el fin de realizar la acción antifúngica) más el añadido de propionato de calcio al 5% para tratar la acidez y la contaminación fúngica del papel. Se logró tratar la acción fúngica y elevar el pH, no obstante, se visualizó un leve aumento del amarilleo y una ligera disminución de la resistencia a la tracción del papel (Neves et al., 2009).

Radiación UV. Para la desinfección también se ha aplicado la radiación UV. Autores informan que dosis entre 2 y 18 KGy (unidad de dosis absorbida) pueden matar hongos y bacterias (como se cita en Zervos, 2015), sin embargo, otros han notificado que con una dosis de hasta 20 KGy solo es capaz de reducir los microorganismos, debido a que cuando se aplicó dicha dosis, todos los hongos presentes no se eliminaron (como se cita en Zervos, 2015). Autores, intentando buscar una solución hacia al daño al papel, informan que dosis de 2-3 KGy causan un daño insignificante y que incluso una dosis hasta 10 KGy también parece no mostrar un daño significativo (como se cita en Zervos, 2015). A pesar de su uso, parece ser que no suele aplicarse por el daño que puede ocasionar sobre el papel, así pues, tras el tratamiento, lo que obtenemos es un papel más propenso tanto para el crecimiento de hongos como para al ataque de insectos que se nutren de celulosa (como se cita en Zervos, 2015).

De entre los productos de desinfección, se ha informado que los más efectivos son en forma gaseosa, estos se utilizan en cámaras de alto vacío (Miguélez, 1995). De los productos sólidos se ha notificado que más bien poseen un carácter preventivo (Miguélez, 1995).

De los productos que se suelen usar para la fumigación en alto vacío, se debe tener en cuenta que son tóxicos, pueden ocasionar alteraciones físico-químicas en el papel y dejan residuos tóxicos, un ejemplo es el timol, el cual puede causar amarilleo intenso (como se cita en Zervos, 2015), entre otros como el ortofenilfenol, el formaldehído... (Tacón, 2009).

⁶⁶ Una especie de *Cladosporium* y *Penicillium corylophilum* (hongos conocidos como biodegradantes del papel) fueron los hongos presentes en el experimento (Sequeira et al., 2017).

Una alternativa es el uso de la cámara de alto vacío usando gases inertes (argón o nitrógeno). Este sistema consiste en utilizar una atmosfera controlada con bajo contenido en oxígeno, el cual permite la inhibición del crecimiento de hongos (Tacón, 2009). Las ventajas de este sistema es su no toxicidad y la no alteración del documento debido a su estabilidad (Tacón, 2009).

Un estudio realizado en 2012 por Sequeira et al, sobre los antifúngicos en la conservación del papel, sugirió de los siguientes productos: propionato de calcio, parabenos y etanol, tienen un efecto mínimo tanto para el personal como para la estabilidad del papel y que, entre este grupo, los parabenos son los mejores antifúngicos (como se cita en Zervos, 2015). Por otro lado, en un estudio posterior, Sequeira, sugirió lo siguiente en cuanto al uso de los productos en general: *“las opciones disponibles actualmente para contrarrestar el biodeterioro de papel por hongos no son totalmente satisfactorias”* (como se cita en Zervos, 2015).

7.5. Desacidificación / Lavado alcalino

El tratamiento sirve para reducir ácidos no solubles en agua ya presentes en el papel y neutralizar los ácidos presentes y futuros que puedan aparecer (crea una barrera que neutraliza las reacciones de acidificación) e inhibe las reacciones de oxidación catalizada por la presencia de metales (Copedé, 2012). Como resultado quedarán sobre el papel sales inertes (una reserva alcalina) (Vergara, 2002).

La desacidificación se divide en tratamientos acuosos (se extraen los ácidos solubles y se deja una reserva alcalina, se realiza después del lavado) y no acuosos (se disuelven los agentes desacidificadores en disolventes orgánicos, los cuales también dejan reserva alcalina) (Tacón, 2009).

Específicamente, para el tratamiento de *foxing*, este método se recomienda para evitar una mayor hidrólisis catalizada por ácido del papel (Derow y Owen, 1992). La cual puede darse tanto por la acción fúngica⁶⁷ como por las reacciones de oxidación catalizadas por la presencia

⁶⁷ *“Las estructuras fúngicas envejecidas que originalmente eran insolubles en agua pueden volverse solubles en soluciones alcalinas. Las melaninas, presentes en las paredes celulares de las hifas, también se pueden solubilizar por este medio”* (como se cita en Choi, 2007).

de metales (Copedé, 2012). También se sugiere para inhibir las reacciones de metales presentes en estas áreas de *foxing* (Derow y Owen, 1992).

Otro autor también sugiere este tratamiento, cuando existe un bajo contenido de metales de transición (como cobre y hierro, metales presentes en las áreas de *foxing*) (Malešic, 2008).

Otra idea que se persigue a la hora de realizar este tratamiento es usar la desacidificación como un buen pretratamiento para el blanqueo, debido a que como se comentó, la desacidificación posee la capacidad de inactivar los iones metálicos (en caso de estar presentes), si estos iones metálicos no se inhiben o se eliminan, pueden catalizar la descomposición de los productos de blanqueo a base de cloro y varias sales de borohidruro, cuya descomposición provoca oxidación (Derow y Owen, 1992; Malešic, 2008). Un ejemplo es el uso de peróxido de hidrógeno, en caso de usarlo y haber iones metálicos en la zona a intervenir, la desacidificación sería imprescindible (Derow y Owen, 1992), ya que los iones metálicos pueden catalizar la descomposición de este producto, cuyo resultado es la descomposición oxidativa del papel (Malešic, 2008).

También se ha mencionado que la desacidificación resulta ser un buen⁶⁸ pretratamiento, ya que permite usar el blanqueante en un pH no dañino para el papel, ya que este tratamiento eleva el pH⁶⁹ (Derow y Owen, 1992).

En lo respecta a los métodos, en la bibliografía se sugieren diferentes métodos para la aplicación del lavado alcalino, tales como inmersión (Copedé, 2012), uso de geles, nebulización, aplicación con brocha, succión... (Tacón, 2009).

Autores consideran que el método por inmersión⁷⁰ y el uso de geles son más eficaces que otros métodos, debido a que en ambos el líquido (producto desacidificante) llega a todas las zonas y el efecto sobre el papel es homogéneo (Muñoz, 2010; Hughes y Sullivan, 2016).

⁶⁸ Los autores no informan porqué este tratamiento resulta ser idóneo antes de realizar el blanqueo, no obstante, puede deberse al carácter oxidante que poseen ciertos productos de blanqueo, teniendo presente que las áreas de *foxing* ya son ácidas, y que estos productos de blanqueo causan oxidación, al aplicarlo, estaríamos agravando el estado de la mancha de *foxing*.

⁶⁹ Es beneficioso alcanzar un pH de 8,5 (Tacón, 2009), más no superar este rango de pH (Copedé, 2012).

⁷⁰ Suele ser el método más usual (Tacón, 2009).

El tratamiento se puede realizar de manera local o general en un pH alcalino usando: carbonato de calcio, bicarbonato de magnesio o calcio, hidróxido de calcio e hidróxido de amonio (Derow y Owen, 1992).

Entre estos productos, el carbonato de calcio no se recomienda debido a que la reserva alcalina prácticamente no es soluble en agua (como se cita en Zervos, 2015).

Bicarbonato de magnesio – $MgCO_3$ – Es un método de desacidificación acuoso (Tacón, 2009). Posee capacidad de reducir la acción catalítica de los iones hierro y cobre⁷¹ (como se cita en Zervos, 2015), sin embargo, se ha considerado como un producto en desuso debido a los depósitos que deja en superficie, los cuales producen amarilleamiento (Tacón, 2009), especialmente en papeles que contienen lignina (como se cita en Zervos, 2015).

Bicarbonato de calcio – $Ca(HCO_3)_2$ -. Es un método de desacidificación acuoso (Tacón, 2009). En lo que respecta a la resistencia y al color, el bicarbonato de calcio es mejor, que otros desacidificadores como el hidróxido de calcio y el bicarbonato de magnesio, sin embargo, a pesar de estas cualidades, no se recomienda debido al amarilleamiento que ocasiona, más la producción de un pH más bajo que los productos mencionados (como se cita en Zervos, 2015).

Hidróxido de calcio – $Ca(OH)_2$ – Se incluye dentro de los métodos acuosos (como se cita en Zervos, 2015; Tacón, 2009). Entre sus características positivas, se ha mencionado como un producto barato, fácil de aplicar y cómo el desacidificador más común (como se cita en Zervos, 2015). Respecto a lo escrito, un estudio realizado en 2016 a nivel internacional informó que el producto más empleado era el hidróxido de calcio, por las características mencionadas (Alexopoulou y Zervos, 2016). También se ha informado que es el producto con el que se obtiene mejores resultados (como se cita en Zervos, 2015).

Entre los inconvenientes de este producto, se ha notificado una pérdida de resistencia a la tracción (como se cita en Zervos, 2015). Por otro lado, posee capacidad para fijar iones de cobre que han sido absorbidos por la celulosa, lo que dificulta la retirada de estos en los

⁷¹ No resulta efectivo para la eliminación del cobre en papeles hechos a mano (como se cita en Derow y Owen, 1992). Se puede reducir una gran cantidad de cobre usando carbonato de amonio (como se cita en Derow y Owen, 1992). En base a este producto, se sugiere seguir investigando (como se cita en Zervos, 2015).

siguientes tratamientos que se realicen (como se cita en Zervos, 2015). Teniendo en cuenta la presencia de iones metálicos como el cobre en las áreas de *foxing*, este producto no se recomendaría en caso de estar presentes estas partículas. Además de este inconveniente, el producto utilizado a pH elevado puede ocasionar amarilleamiento en papeles con lignina (como se cita en Zervos, 2015). En tinta de hiel de hierro, la tonalidad cambia de negro a marrón (como se cita en Zervos, 2015).

Hidróxido de amonio -NH₄OH (amoníaco)– Este producto sólo posee la capacidad de neutralizar los ácidos, más no deja una reserva alcalina en el papel (Tacón, 2009). Al parecer no posee efectos secundarios importantes sobre la estabilidad del papel, sin embargo, está considerado tóxico y posee un efecto negativo sobre la salud humana (como se cita en Zervos, 2015).

Riesgos

La ruptura de algunos enlaces⁷² interfibrilares de la celulosa puede darse al aplicar este tratamiento, esto sucede debido a que la reserva alcalina causa una dilatación de las fibras dando lugar a la ruptura de estos enlaces, sin embargo, este hinchamiento permite absorber mejor la sal alcalina (facilita su penetración hacia el interior del papel). A continuación, se presentan otros riesgos (Copedé 2012; Tacón, 2009):

- Las partículas de reserva alcalina entre las fibras pueden modificar la textura del papel como es el caso del bicarbonato de magnesio.
- Un producto a pH elevado puede ocasionar alteraciones químicas, como puede ser: oscurecimiento en papeles con alto contenido en lignina, este es el caso del hidróxido de calcio. Un pH elevado también puede acelerar fenómenos de degradación propios de la fotoxidación. Se aconseja que no se supere un pH de 9.
- Los elementos sustentados pueden verse alterados: este tratamiento no se aconseja cuando el papel presenta tintas de naturaleza orgánica. Por otro lado, trasladar las tintas a un pH muy diferente puede generar problemas según sea la naturaleza de los elementos sustentados, diferentes elementos sustentados, tienen diferentes problemas en cuanto a esto.

⁷² Quizás con la nanodesacidificación, seguramente este problema no se daría.

7.6. Blanqueo

La reducción de las manchas de *foxing* es más efectiva utilizando agentes blanqueadores (Vergara, 1994). Este método se puede aplicar tanto en método acuoso como en fase gaseosa (como se cita en Zervos, 2015). Puede emplearse para una decoloración general o local (Derow y Owen, 1992). En referencia al blanqueo local, se ha mencionado que el mejor sistema para la reducción de manchas es por succión⁷³ (Vergara, 2002).

Específicamente para las manchas de *foxing*, el blanqueo se emplea según la apreciación visual que se desea (Choi, 2007). Si bien, el uso de agentes blanqueantes, en general, se recomienda cuando las manchas interfieren en la correcta visualización de la obra. En su momento se estableció el siguiente criterio: *“el blanqueo solo debe realizarse cuando las manchas disminuyen la apariencia visual del objeto o cuando borra el texto o diseño. Incluso entonces solo se lleva a cabo en la medida que la apariencia física mejora y no necesariamente hasta el punto de eliminación total”* (como se cita en Zervos, 2015).

Así pues, el uso de este procedimiento químico es únicamente estético, debido a que el tratamiento únicamente cambia la tonalidad de la mancha (destruye los grupos cromóforos que causan color), más no trata la causa de la tinción (Prestowitz, 2016). El tratamiento altera⁷⁴ químicamente la estructura molecular de la celulosa debido a que produce oxidación de esta (Crespo y Viñas, 1984).

Por otro lado, el tratamiento tampoco posee la capacidad de eliminar las impurezas metálicas, las cuales como se ha comentado, pueden provocar oxidación catalizada por estas (Derow y Owen, 1992). Se cree que la reaparición de las manchas de *foxing* tras el tratamiento por

⁷³ Este sistema consiste en someter el documento a un tratamiento que se realiza mediante el uso de una mesa de succión. El tratamiento consiste en cubrir toda la mesa exceptuando el área a tratar, con un material aislante no poroso, como por ejemplo polietileno y tras esto colocar un papel secante entre la mesa y el objeto, ubicado en el área a tratar. Posteriormente se aplica el producto de blanqueo con un pincel o hisopo (Smith, 1983).

⁷⁴ Hay que prestar cierta atención en caso de tratar documentos modernos: *“Los papeles modernos son más sensibles a este tratamiento debido a la predisposición ácida de su naturaleza. Por todo ello, el blanqueo está considerado como el tratamiento que, potencialmente, puede ocasionar mayor deterioro del papel. En consecuencia, su uso debe limitarse a casos muy concretos y siempre bajo un control riguroso con el fin de reducir daños”* (Crespo y Viñas, 1984).

blanqueo puede deberse a la no eliminación de estas impurezas metálicas (Derow y Owen, 1992).

Con respecto a esto, se ha informado lo siguiente: “*si las reacciones de las partículas metálicas no se han inhibido mediante el tratamiento de desacidificación, debido a las modificaciones sufridas por la celulosa al emplear el producto blanqueante, los metales de transición (hierro y cobre) pueden actuar sobre el papel, incluso de manera más acelerada, dando como resultado la aparición de las manchas en poco tiempo*” (Copedé, 2012).

En base a lo mencionado, entiendo que, si los metales de transición son uno de los causantes en la aceleración de la oxidación (metales que pueden estar presentes en las áreas de *foxing*) y si la única función del tratamiento por blanqueo es cambiar la tonalidad de la mancha, la mancha puede volver, debido a que las partículas metálicas siguen estando presentes en el papel de manera activa (Copedé, 2012), ya que estas no han sido ni neutralizadas ni eliminadas, que es lo que sugiere antes de realizar el blanqueo (Derow y Owen, 1992)

Por otro lado, también se ha informado que las partículas metálicas (cobre y hierro) catalizan la descomposición de los blanqueantes a base de cloro (así como el peróxido de hidrógeno y varias sales de borohidruro y que esto también puede provocar la reaparición de la mancha) (Malešić et al., 2008). Un ejemplo es el caso del peróxido de hidrógeno, cuando este se descompone, se crean radicales muy reactivos, los cuales causan la descomposición oxidativa de la celulosa, lo que resulta en decoloración (más pérdida de propiedades mecánicas del papel) (Malešić et al., 2008). Teniendo presente que la descomposición del producto blanqueante posee la capacidad de causar la descomposición oxidativa de la celulosa y en las áreas de *foxing* existe oxidación, esto explicaría por qué la mancha vuelve a aparecer.

Como dato adicional, cabe destacar, que, a pesar de no visualizar la mancha de *foxing*, tras el tratamiento, la fluorescencia bajo luz UV continua (Derow y Owen, 1992). No se han dado más detalles acerca de porqué sucede esto y tampoco he encontrado ningún artículo que lo explique.

Para la reducción de las manchas, entre los tipos de blanqueantes se encuentran los blanqueadores oxidantes y reductores. Cada uno de estos, presenta ventajas e inconvenientes.

Los tratamientos oxidantes empleados para las áreas de *foxing*, son: hipoclorito de calcio, dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, cloramina – T, blanqueo con luz (Derow y Owen, 1992). Otros autores han incluido el hipoclorito de sodio (como se cita en Zervos, 2015), permanganato de potasio (como se cita en Zervos, 2015) y óxido de etileno (Vergara, 2002). Respecto al blanqueo con un agente reductor se ha hecho uso del borohidruro de sodio (Choi, 2007) y el ditionito de sodio (Malešić et al., 2008).

Los agentes de blanqueo oxidantes mencionados: Hipocloritos (hipoclorito de calcio e hipoclorito de sodio), dióxido de cloro, peróxido de hidrógeno, cloramina -T, blanqueo con luz, permanganato de potasio se desaconsejan por sus efectos adversos sobre el papel (Choi, 2007), en lo que respecta al óxido de etileno, no se recomienda por sus efectos sobre la salud entre otros aspectos (como se cita en Zervos, 2015).

7.6.1. Blanqueo con agente oxidante

Los productos más utilizados para el blanqueo históricamente han sido los reactivos oxidantes, sin embargo, estos no se recomiendan por los siguientes aspectos: *“inducen oxidación y pueden causar degradación prolongada del papel que implica la despolimerización (disminución de DP) de celulosa, aumentan de contenido de carbonilo y carboxilo, y provocan la pérdida de resistencia del bien”* (como se cita en Zervos, 2015). Por lo que habría que tener presentes estos aspectos antes de decidir actuar sobre el documento.

Una de las diferencias estéticas del uso de un agente oxidante frente a un agente reductor, es la adquisición de un tono ligeramente más cálido (usando un agente reductor obtendríamos un tono grisáceo frío) (Derow y Owen, 1992). En el siguiente apartado veremos cuáles son estos agentes oxidantes:

Hipocloritos. Considerado efectivo sobre la aplicación de manchas difíciles de *foxing* (Derow y Owen, 1992), además de esta característica, posee una acción fungicida⁷⁵. Entre estos podemos encontrar el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio:

⁷⁵ Al parecer son los únicos blanqueadores capaces de eliminar las manchas de hongos (se cita en Zervos, 2015).

- El hipoclorito de sodio –NaClO –: está en estado líquido, con contenido de cloro de hasta un 15% (Tacón, 2009).
- El hipoclorito de calcio – Ca (ClO)₂ –: está en estado sólido, con contenido de cloro de hasta un 80% (Tacón, 2009).

En la literatura se ha informado sobre el uso del hipoclorito de calcio (Derow y Owen, 1992), no obstante, el uso del hipoclorito de sodio también se ha empleado para la eliminación de las áreas de *foxing* (Zaki, 2016).

Hipoclorito de sodio: reactivo oxidante fuerte y blanqueador (como se cita en Zervos, 2015), A pesar de estar considerado como un producto eficiente para la decoloración de manchas de *foxing*, posee capacidad de degradar la celulosa (como se cita en Zervos, 2015). Al poseer una fuerte alcalinidad (aproximadamente un pH de 11,4) y dejar residuos considerados peligrosos, se aconseja que este sea sustituido por el hipoclorito cálcico (Copedé, 2012).

Un estudio realizado en 2016 empleó el hipoclorito de sodio al 2% para la eliminación de *foxing* con contenido de hierro y cobre, este se aplicó tanto para papeles viejos como modernos (Zaki et al., 2016). El resultado fue efectivo en la eliminación de estas manchas, no obstante, disminuyó las propiedades mecánicas del papel y aceleró la oxidación, por lo que se sugirió no usar este producto en caso de manchas que contengan hierro o cobre, debido a que conseguiríamos acelerar dicha oxidación (Zaki et al., 2016). El análisis fue corroborado mediante FTIR (Zaki et al., 2016).

Hipoclorito de calcio: reactivo oxidante fuerte pero más suave y eficiente que el hipoclorito de sodio, además de causar un daño menor de degradación de la celulosa (como se cita en Zervos, 2015). Teniendo en cuenta que este es un producto a base de cloro, lo más probable es que en presencia de hierro y cobre, la mancha retorne⁷⁶, así pues, su uso solo serviría a corto plazo (Malešic, 2008). Se recomienda en materiales gravemente manchados en condiciones muy buenas y con concentraciones de 0.1 a 0.5% (como se cita en Derow y Owen, 1992).

⁷⁶ En un apartado se llegó a mencionar que las partículas metálicas (cobre y hierro) catalizan la descomposición de los blanqueantes a base de cloro, así como el peróxido de hidrógeno (y varias sales de borohidruro) (Malešic, 2008) y que esto podría tener algo que ver con el retorno de la mancha.

Dióxido de cloro – Na_2O –. Es un gas soluble en agua, utilizado para la decoloración del *foxing* severo (tinción severa) (Derow y Owen, 1992). A pesar de ser considerado menos dañino⁷⁷ que los hipocloritos y ser el menos afectado por los oligoelementos en el papel (Derow y Owen, 1992), está en desuso por ser tóxico y explosivo (Tacón, 2009).

Blanqueo con agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) – H_2O_2 –. Agente blanqueador oxidante (Choi, 2007). La decoloración no es tan eficiente (como se cita en Zervos), sin embargo, debido a los problemas medioambientales que suponen los residuos clorados, este producto se comenzó a emplear como opción (Tacón, 2009). Aunque no deja residuos, se recomienda lavar el papel tras la realización del tratamiento⁷⁸ (como se cita en Zervos).

Posee capacidad para eliminar el *foxing*, así se ha expuesto: “*la decoloración se consigue al convertir un doble enlace conjugado (una fuente de color) en un enlace simple carbono-carbono al unir un grupo H y un grupo OH a los átomos de carbono*” (Choi, 2007). Si bien, la decoloración de las manchas de *foxing* puede durar solo un periodo de tiempo, la reacción expuesta se puede revertir fácilmente, el autor Choi expone que la mancha puede volver a aparecer a través de una reacción de condensación en presencia de ácido (Choi, 2007).

Entre los inconvenientes acerca del uso de este blanqueante, se ha informado que la descomposición oxidativa de la celulosa es causada por su propia descomposición, ya que, al emplear este producto, se crean radicales muy reactivos (Malešić, 2008; Rushdy, 2017). Por ende, no sólo se obtiene la decoloración del papel, sino también, la pérdida de las propiedades mecánicas del área intervenida (Malešić et al., 2008; Rushdy, 2017).

Se ha aconsejado utilizar el producto en solución alcalina debido a que este es capaz de liberar burbujas de oxígeno que dañan el papel mecánicamente cuando se usa en ambiente ácido, que es el estado puro del producto (como se cita en Zervos, 2015). Sucede lo mismo cuando el producto se usa en papel que contiene iones metálicos (especialmente en hierro o cobre) o sus sales u óxidos (como se cita en Zervos, 2015). Por lo que teniendo en cuenta que, en el *foxing*, se han hallado partículas metálicas, este no se debería emplear en presencia de estas.

⁷⁷ Considerado menos dañino por dejar pocos residuos (Tacón, 2009).

⁷⁸ El artículo no especifica porqué se recomienda lavar el papel sino el producto no deja residuos.

No obstante, existe una manera de usarlo, en presencia de metales, como es el caso del *foxing*, para ello, se aconseja estabilizar el peróxido de hidrógeno, así se especifica en la siguiente cita: *“La degradación del papel puede ser excesiva si se usa peróxido de hidrógeno no estabilizado, particularmente cuando el foxing inducido por metales es la causa de la decoloración. Los estabilizadores en el peróxido de hidrógeno ayudarán a prevenir la descomposición catalizada por metales de la solución de blanqueante y, por lo tanto, disminuirán la degradación de la celulosa durante el procedimiento. Los estabilizadores como los silicatos e hidróxidos de magnesio utilizados en el peróxido de hidrógeno funcionan de manera similar a los agentes quelantes, ya que actúan sobre metales complejos y les impiden participar en reacciones químicas”* (Derow y Owen, 1992). Según lo expuesto, entiendo que, en presencia de metales, al estabilizar el peróxido de hidrógeno mediante silicatos e hidróxidos de magnesio, estos inhiben la reacción de los metales.

Por otro lado, también se ha propuesto estabilizar⁷⁹ el blanqueante mediante el uso del agente complejante/quelante EDTA, este se emplea para áreas con presencia de hierro, como es el caso del *foxing* (Prestowitz, 2016). La efectividad del peróxido de hidrógeno combinado con EDTA es equiparable a la mezcla de ditionito de sodio (un agente blanqueador reductor) y EDTA (Prestowitz, 2016).

Cloramina T: reactivo oxidante (como se cita en Zervos, 2015). Autores mencionan este producto como un oxidante suave con buenos resultados (como se cita en Zervos, 2015), no obstante, se sabe que este producto deja residuos⁸⁰ difíciles de eliminar y por ende no se ha informado que no se utiliza (Derow y Owen, 1992), por otro lado, también se ha reportado que no blanquea tanto como los hipocloritos, así pues, su poder blanqueante no es tan alto (como se cita en Zervos, 2015).

⁷⁹ Los artículos no especifican a qué se refieren con el hecho de estabilizar el peróxido de hidrógeno, no obstante, entiendo que es una forma de prevenir/ evitar la descomposición del blanqueante, añadiendo un producto a la solución del peróxido de hidrógeno que inactive los metales presentes en el sustrato que se va a tratar. También entiendo que se estabilice porque como se llegó a comentar, la descomposición del peróxido de hidrógeno causa la descomposición de la celulosa, descomposición que puede ser causada por la reacción con los metales.

⁸⁰ Se ha demostrado que forma complejos con sales inorgánicas (como el alumbre) y que su retirada es casi imposible (como se cita en Zervos, 2015).

Blanqueo con luz: Usado⁸¹ por los conservadores para la eliminación de manchas de *foxing* (Derow y Owen, 1992), método de blanqueo también aplicado en la industria del papel anterior al S. XIX (Tacón, 2009). Si bien, el blanqueo con luz posee un carácter oxidante, su poder oxidante parece ser inferior al uso de los productos químicos (Tacón, 2009).

La técnica consiste en exponer el papel a una luz artificial o natural (como se cita en Zervos, 2015), habiendo antes impregnado el papel de una solución alcalina (Tacón, 2009), así se ha notificado: “*La radiación ultravioleta en la fuente de luz, combinada con la humedad en el papel, produce peróxidos que luego podrían destruir el moho (si está presente) y producir decoloración*” (Derow y Owen, 1992).

Se desaconseja su uso tanto para manchas visibles de metales pesados (por ejemplo, hierro, cobre) o sus sales u óxidos (Derow y Owen, 1992), como para papeles con lignina, los cuales ya presentan un alto grado de oxidación (como se cita en Zervos, 2015). De este tratamiento se ha informado que la simple acción de la radiación luminosa provoca efectos oxidantes de blanqueo en húmedo (Tacón, 2009), por lo que, en lo que respecta a su no uso en presencia de metales pesados, teniendo presente que los metales favorecen la oxidación, podemos agravar el estado de conservación de estas manchas. Luego, en lo que respecta a los papeles con lignina, se sabe que, bajo el efecto de la luz, esta produce ácidos, por lo que, si el *foxing* en sí ya es ácido, también ayudaríamos a agravar el daño (Crespo y Viñas, 1984).

Entre los estudios de blanqueo realizados a la mancha de *foxing*, se ha aplicado luz localizada utilizando una fuente de luz que se redirecciona con fibra óptica dirigida solo a la mancha de *foxing* a blanquear (Derow y Owen, 1992). La duración recomendada del tratamiento es de 3–5 h para luz natural, 8–16 h para luz artificial (como se cita en Zervos, 2015). Una característica de este tratamiento es el llamado efecto post-irradiación, esto significa que: “*tras el tratamiento los mecanismos de degradación continúan activos durante meses después, incluso en almacenamiento oscuro*”, lo cual quiere decir que el efecto de la luz continúa actuando (como se cita en Zervos, 2015).

⁸¹ En este aspecto, como se ha comentado en la naturaleza del *foxing*, varios estudios, han detectado la presencia de metales en estas áreas, los cuales catalizan la oxidación de la celulosa, por lo que resulta confuso que se haya empleado como método para la eliminación de esta mancha. Quizás al usarlo, se eliminaron estos metales.

Permanganato de potasio: oxidante fuerte y blanqueador eficiente (como se cita en Zervos, 2015). A pesar de su capacidad para blanquear todo tipo de manchas, incluidas las manchas de *foxing*, los residuos que deja causan una extensa degradación de la celulosa (como se cita en Zervos, 2015). No se recomienda su uso (como se cita en Zervos, 2015).

Óxido de etileno – C₂H₄O –. Aplicado para la reducción de manchas de *foxing* (Vergara, 2002). Además de su poder blanqueante, posee propiedades fungicidas (Vergara, 2002). Este producto es inflamable, mutagénico y cancerígeno, así pues, está prohibido en varios países (como se cita en Zervos, 2015). En caso de utilizarse, sólo se permite bajo restricciones y con medidas de seguridad (como se cita en Zervos, 2015).

A pesar de haberse determinado como productos potencialmente dañinos, una encuesta realizada a nivel internacional en 2016 acerca de los productos empleados en documento gráfico reveló que el permanganato de potasio, hipoclorito de sodio y cloramina-T, continuaban usándose, aunque con un porcentaje bastante bajo (Alexopoulou y Zervos, 2016).

Otro aspecto para destacar es que un estudio informó que el grado de degradación de la celulosa que pueden provocar los siguientes productos: hipoclorito de calcio, el peróxido de hidrógeno (3%) y el permanganato de potasio es equiparable entre sí, es decir, que pueden realizar el mismo grado de degradación (Henniges y Potthast, 2010).

7.6.2. Blanqueo con agente reductor

Entre los agentes blanqueantes, se ha informado que el agente reductor no produce la oxidación de los materiales como los tratamientos oxidantes, no obstante, el resultado no es tan eficiente (Tacón, 2009).

En 2010, se publicó un estudio acerca del impacto de los tratamientos oxidantes y reductores en la celulosa, para ello, se compararon cinco agentes blanqueantes oxidantes (hipoclorito de calcio, peróxido de hidrógeno en dos concentraciones, blanqueo con luz y permanganato de potasio) y dos agentes blanqueantes reductores (borohidruro de sodio y terc-butilaminoborano). De los tratamientos oxidantes, se concluyó que tendían a incrementar la cantidad de grupos carbonilo, en cambio de los tratamientos reductores, se informó que estos

reducían la cantidad de estos grupos carbonilo (grupos presentes en la oxidación) (Henniges y Potthast, 2010).

A continuación, veremos, qué agentes blanqueantes reductores se han empleado en las manchas de *foxing*.

Borohidruro de sodio (o tetrahidrobórato) NaBH_4 . En su momento se informó que su función era comparable al uso del peróxido de hidrógeno (agente blanqueador oxidante) (Choi, 2007). Sin embargo, en lo que respecta a la reversión de color, el uso del borohidruro de sodio es superior al uso del peróxido de hidrógeno, así se ha expuesto: *“Elimina la decoloración al convertir un doble enlace conjugado en un solo enlace mediante la unión de hidrógenos al doble enlace, esta acción no se revierte tan fácilmente como el efecto que hace el peróxido de hidrógeno al convertir los dobles enlaces en un solo enlace cogido a un carbono”* (Choi, 2007).

Por otro lado, otro estudio concluyó que para papeles con bajo contenido de metal, este es un producto más eficiente que otros productos como el peróxido de hidrógeno o hipoclorito de calcio (ya que como se llegó a comentar, los metales catalizan la descomposición de estos productos) (Malešić et al., 2008). El análisis se realizó sobre documentos antiguos (Malešić et al., 2008).

También se ha informado que este blanqueador no está capacitado para eliminar manchas severas (sólo las elimina parcialmente), así pues, generalmente es eficiente en la eliminación de manchas leves (Derow y Owen, 1992). Por ende, como se comentó en el apartado anterior, únicamente se aconseja cuando existe un bajo contenido de metales de transición (Malešić et al., 2008). A parte de su leve efecto blanqueador, estabiliza la celulosa al reducir los grupos carbonilo producidos por la oxidación (como se cita en Zervos, 2015).

Derow y Owen han informado que ha sido comúnmente utilizado por conservadores en concentraciones de 1 a 2% y a veces en combinación con peróxido de hidrógeno (Derow y Owen, 1992).

Según autores, el inconveniente más importante de este tratamiento es la emisión de gas hidrógeno (como se cita en Zervos, 2015): *“En caso de realizar el tratamiento sobre papeles*

alisados, hay que tener en cuenta que este tratamiento puede modificar la superficie del papel, por la producción de este hidrógeno gas en forma de pequeñas burbujas, las cuales pueden producir ampollas. En medio ácido, el problema empeora, por lo que se recomienda realizar el tratamiento en medio alcalino” (Tacón, 2009).

Se ha propuesto el siguiente procedimiento para aumentar la eficiencia del método y limitar los efectos secundarios, incluida la producción de hidrógeno gaseoso: *“primero, desacidificación con bicarbonato de magnesio (0.007%), luego reducción con borohidruro de sodio (0.1%) y finalmente inmersión en solución diluida de hidróxido de calcio. Varios estudios han demostrado la efectividad del método para estabilizar la celulosa y el papel”* (como se cita en Zervos, 2015).

Si bien es cierto, que el autor informa que este procedimiento ha dado buenos resultados, no nos hemos de olvidar de los inconvenientes que posee el uso de hidróxido de calcio, tales como: pérdida de resistencia a la tracción, capacidad para fijar iones de cobre, más amarilleamiento a pH elevado.

Por otro lado, también se ha mencionado que el terc-butilaminoborano tiene propiedades blanqueadoras y reductoras similares al borohidruro de sodio, pero más débiles (como se cita en Zervos, 2015).

Ditionito de sodio (hidrosulfito de sodio) $-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4-$. El tratamiento se realiza con pH neutro (Tacón, 2009). Este producto se ha utilizado sobre manchas de *foxing*, el estudio que lo utilizó concluyó que es un blanqueante efectivo en papeles con gran cantidad de hierro, en papeles con ausencia de iones hierro, es menos eficiente, por otro lado, se ha determinado que deja un leve efecto de brillo sobre el papel (Malešić et al., 2008).

Se ha mencionado que el ditionito de sodio posee la capacidad de reducir químicamente los iones de hierro insoluble de color (III) a hierro soluble incoloro (II) (Malešić et al., 2008), así se expuso en un estudio: *“Se seleccionó el ditionito porque puede reducir el contenido de hierro en el papel mediante reducción química de especies de hierro insoluble (III) a hierro soluble (II), que puede ser extraído en la solución blanqueadora”* (Malešić et al., 2008). Teniendo presente esto, se podría pensar que, una vez realizado este tratamiento, tampoco se tendría la

necesidad de realizar un lavado (debido a que el hierro II es soluble en agua), para conseguir eliminar la presencia de hierro en las áreas de *foxing*.

No obstante, se ha sugerido utilizar este producto con el añadido de un agente quelante, específicamente EDTA⁸², debido a que se supone que esta combinación permite que la extracción de hierro en la solución de blanqueo sea más rápida⁸³ (como se cita en Malešić et al., 2008). Así se ha expuesto: *“Las reacciones quelantes funcionan más rápido cuando tanto el agente quelante como el metal a quelar están presentes en la solución ... Una forma extremadamente buena de usar agentes quelantes para eliminar el hierro es unirlos con otro proceso que implica la reducción del ion férrico insoluble a la forma ferrosa más soluble en agua. La conclusión es que la quelación como un solo proceso no siempre será una forma ideal de abordar la eliminación de las manchas de hierro. Incluso en solución relativamente concentrada, [los agentes quelantes] no parecen funcionar muy bien ... debido a la baja solubilidad de los óxidos e hidróxidos de hierro”* (como se cita en Derow y Owen, 1992). Así pues, según lo mencionado, un agente reductor mejora los resultados del tratamiento de quelación.

En este aspecto, si bien es cierto que la retirada del hierro se da, el estudio que decidió realizar esta combinación observó que, tras el tratamiento, en una de las muestras, se formaron ampollas (Malešić et al., 2008). Por lo que el estudio sugirió no usarlo en artefactos originales⁸⁴, debido a la creación de estas ampollas en superficie (Malešić et al., 2008).

El tratamiento realizado, en lo que respecta a la reversión del color, fue comparado con los blanqueadores oxidativos (peróxido de hidrógeno e hipoclorito de calcio) y los resultados mostraron que, al usarlos, puede existir una leve reversión del color (Malešić et al., 2008).

⁸² EDTA ácido etilendiaminotetraacético – $C_{10}H_{16}N_2O_8$ –. Es un agente quelante de Fe II (Derow y Owen, 1992). Es conocido como el quelato más comúnmente utilizado en la conservación del papel (Prestowitz, 2016). EDTA también puede ser sustituido por el agente quelante DTPA⁸² (ácido dietilentriaminopentaacético) (Prestowitz, 2016).

⁸³ Otro autor también informó sobre la efectividad del EDTA para reducir las concentraciones de hierro y la tinción visible en combinación con el ditionito de sodio (Prestowitz, 2016).

⁸⁴ El artículo no especifica a qué se refiere con la idea de no recomendarse para artefactos originales, por lo que es bastante desconcertante.

El ditionito de sodio también puede ser substituido por el metabisulfito de sodio, ya que este último disminuye los riesgos para la salud y la seguridad (Prestowitz, 2016), aunque se ha informado que el ditionito de sodio ha sido el más empleado por su mejor efectividad (Prestowitz, 2016). Teniendo presente que la creación de ampollas se puede dar con la combinación de EDTA y ditionito de sodio, se podría estudiar si sucede lo mismo (creación de ampollas), empleando el metabisulfito de sodio.

Por último, quiero señalar que se realizó una encuesta a nivel internacional sobre varios tratamientos, entre estos, se mencionó qué productos empleaban las organizaciones para inactivar o eliminar los metales de transición (hierro y cobre) (Alexopoulou y Zervos, 2016). Gran parte de las organizaciones no empleaban ningún proceso ni producto químico, no obstante, hubo un pequeño porcentaje que usaba una quelación con EDTA o ditionito o borohidruro de sodio, pero con poca abundancia (Alexopoulou y Zervos, 2016).

7.7. Enzimas

En 2016 se realizó un estudio que decidió emplear extracto de melón⁸⁵, como producto natural para eliminar las manchas de *foxing* tanto para papeles viejos (antiguos) como modernos, todos de diferente naturaleza (lino, una mezcla de algodón, lino y madera). El análisis fue comparado con el producto de blanqueo oxidante de hipoclorito de sodio al 2% (Zaki et al., 2016).

La efectividad de los extractos de melón se relacionó con los antioxidantes de la vitamina C, también denominados superóxido dismutasa (SOD), este es un grupo de enzimas importantes en el proceso de desintoxicación de radicales libres (Zaki et al., 2016). Así se expuso:

“El tratamiento fue exitoso como un nuevo producto natural en la limpieza de manchas de foxing en los papeles. Esto puede estar relacionado con el efecto de su contenido, como los antioxidantes de la vitamina C; enzimas antioxidantes llamadas superóxido dismutasa (SOD). Son enzimas metálicas que catalizan la dismutación de los radicales superóxido en oxígeno y

⁸⁵ El procedimiento fue el siguiente: *“La fruta se cortó longitudinalmente en dos mitades y se cortó en trozos pequeños después de quitar las semillas y las cáscaras. Los tejidos se homogeneizaron en tampón de fosfato de sodio (1: 4 p / v) a diferentes valores de pH (4, 5, 6 y 7,4) a 4°C. El homogenito se filtró luego usando una centrífuga a 4°C y a 12,000 g durante 30 minutos”* (Zaki et al., 2016).

peróxido de hidrógeno de acuerdo con la siguiente reacción: La glutatión reductasa y la glutatión oxidoreductasa son enzimas importantes involucradas con la glucosa-6-fosfato deshidrogenasa en el mantenimiento de un entorno intracelular reducido. El ascorbato peroxidasa (APX), la poligalacturonasa (PG), la β -galactosidasa y la galactanasa, la pectina metilesterasa (PME) produjeron Fe^{2+} mediante la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Zaki et al., 2016). Según lo expuesto, entiendo que estas enzimas ayudan a eliminar los radicales libres, los cuales están presentes en la oxidación y para conseguir esto, se produce la reacción expuesta.

Los extractos de melón investigados para uso como producto de blanqueo mostraron ser efectivos (Zaki et al., 2016). El *foxing* fue eliminado a diferentes trabajos estudiados a pH = 7.4. Se obtuvo una disminución de los metales de transición, cobre y metal, además de un aumento de las propiedades mecánicas (resistencia al desgarro, resistencia a la tracción, aumento del brillo) del papel (Zaki et al., 2016).

Para su evaluación se llevaron a cabo análisis de espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FTIR), espectroscopía de absorción atómica, microscopía electrónica de barrido equipada con espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX) con el añadido de la evaluación de las propiedades ópticas y mecánicas (Zaki et al., 2016).

- Los análisis de observación visual y microscopía SEM se realizaron para evaluar los patrones de fractura de fibra y los aspectos dañados en estas fibras. En los documentos viejos tratados con extractos de melón, se visualizó una superficie lisa con apariencia homogénea (Zaki et al., 2016).
- Los análisis de espectroscopía de absorción atómica, confirmada con EDX, mostraron que los niveles de hierro y cobre disminuyeron en los papeles tratados con extractos de melón (Zaki et al., 2016).
- Mediante espectroscopía infrarroja por transformación de Fourier (FTIR), se detectaron los grupos carbonilo (resultado de la oxidación catalítica de la celulosa en presencia de hierro y cobre) en las áreas de *foxing*, al usar los extractos de melón, estos grupos carbonilo desaparecieron, así se expuso en el estudio “la banda n. ° 1 asignada al grupo carbonilo desapareció acompañada de aumentos en las bandas C-O

y O-H, lo que indica el efecto reducido de los contenidos enzimáticos de extractos de melón” (Zaki et al., 2016).

- Se evaluaron las propiedades ópticas y mecánicas antes y después del tratamiento con extractos de melón: la resistencia a la tracción, la resistencia al estallido, la resistencia al desgarro y el brillo aumentaron después del tratamiento con CE, y oscuridad de la mancha disminuyó, en contraste al uso de hipoclorito de sodio al 2%, en el cual, estas características disminuyeron (Zaki et al., 2016).

En el tratamiento de *foxing*, no he encontrado más estudios que intenten reducir/eliminar estas manchas mediante el uso de enzimas.

7.8. Láser

Las técnicas de preservación con tratamiento láser⁸⁶ se aconsejan cuando los métodos convencionales (métodos típicos sugeridos para la eliminación/reducción de *foxing*) no se pueden aplicar o no son suficientes (Zervos, 2015; Kollia, 2004).

La limpieza con láser se suele aplicar en áreas localizadas, en lugar de realizarse en grandes áreas (Šelih et al., 2004). En cuanto a su interacción sobre el área a eliminar, así se ha mencionado: “El láser produce un haz de luz monocromático y ejerce una acción fototérmica sobre la suciedad superficial: la energía se transforma en calor, de tal forma que la suciedad se elimina por vaporización – fotoabrasión- de la misma” (Tacón, 2009), es decir, cuando la luz interactúa con la mancha de *foxing* (en este caso), se produce un calentamiento local y esta se vaporiza (Tacón, 2009).

También se ha informado que si el material que se quiere eliminar (mancha, moho, pigmento) absorbe todo el calor (luz del láser), no se producen daños en el sustrato (Szczepanowska, 1994). Un ejemplo es un papel con una mancha de *foxing*, si toda la luz del láser es absorbida

⁸⁶ La ablación con láser, como artefacto propuesto para la conservación de obras de arte, tiene su origen a principio de los años 70, el artefacto fue propuesto por JF Asmus y L. Lazzerini. Dos grandes referencias que proporcionan bastante información acerca del láser usado en el ámbito de la restauración son la conferencia LACONA (Laser in the Conservation of Artworks) y la conferencia APLAR (Applicazioni Laser nel Restauro - Aplicaciones de láser en conservación) (Zanini y Bartoli, 2018).

por la mancha, produciendo la evaporación de esta, no se produce daño alguno en la fibra de papel (Szczepanowska, 1994).

El láser actúa sobre material coloreado, un ejemplo es el caso de la piedra blanca recubierta de una costra negra, la interacción del láser contra la costra provoca la evaporación/ablación completa de esta (Zanini y Bartoli, 2018). El artículo que expone este ejemplo explica que el láser se reflejará sin producir ningún daño en la piedra blanca (Zanini y Bartoli, 2018). Estos ejemplos explicados son sencillos, no obstante, la limpieza con láser resulta ser más compleja debido a la variedad de sustratos e incrustaciones que se pueden encontrar (Zanini y Bartoli, 2018).

Se sugiere buscar una longitud de onda que sea fuertemente absorbida por el material que se quiere eliminar (mancha de *foxing*) o elegir una longitud de onda que sea absorbida más fuertemente por el material sin llegar a afectar otros elementos del sustrato, como por ejemplo tintas (Szczepanowska, 1994).

El láser apropiado para materiales documentales es de tipo Nd: YAG⁸⁷ – Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet⁸⁸, debido a que con este tipo de láser se puede modificar la longitud de onda y reducir la duración del pulso (Tacón, 2009). Por otro lado, el tratamiento por láser resulta efectivo cuando el material a eliminar se encuentra en la superficie o ha penetrado solo ligeramente entre las fibras (Dickmann et al., 2003).

Entre los efectos secundarios que se producen con el tratamiento por láser, puede darse oxidación de la celulosa por la luz, generando así una mancha amarillenta en las áreas expuestas del sustrato (kollia, 2004). En este aspecto, se ha informado que el amarillamiento ocurre principalmente cuando se eligen infrarrojos⁸⁹ o radiación UV (Arif, 2013).

⁸⁷ Con respecto a las altas potencias del láser YAG, se ha encontrado que el papel se quema si la tasa de repetición excede 10 pulsos por segundo durante 1.5 segundos y que, al enfocar el haz con una lente, este también aumenta la densidad de potencia, llegando así a causar quemaduras y otros daños (Szczepanowska, 1994).

⁸⁸ Este láser fue financiado por la Comisión Europea, con el proyecto titulado *Paper Restoration using Laser Technology* (Tacón, 2009).

⁸⁹ Un estudio realizado sobre papel de celulosa de madera y papel de celulosa blanqueada concluyó lo siguiente: “Las mediciones infrarrojas revelaron reacciones de deshidratación / deshidrogenación y enlaces cruzados por enlaces éter junto con cambios estructurales de la disposición de la cadena de celulosa y el grado de cristalinidad” (Arif, 2013).

Autores informan que longitudes de ondas largas reducen⁹⁰ la interacción con el sustrato, interacción que puede ocasionar coloración amarillenta o descoloración de la superficie del papel (Londero et al., 2016). También se ha informado que cuanto mayor es la fluencia del láser, mayor es la desestabilización a largo plazo del papel irradiado (Tacón, 2009).

Además de la decoloración, existen más inconvenientes acerca del uso del láser aplicado sobre papel. Entre los efectos secundarios de limpieza con láser más comúnmente observados de la limpieza en el papel se han expuesto los siguientes efectos (Dickmann et al., 2003):

- Levantamiento de fibras: *“visualización de pelusa en la superficie inducida por la expulsión forzada de partículas ubicadas entre la estructura fibrosa del papel”* (Dickmann et al., 2003), esto hace que las fibras se levanten.
- Obtención de un papel más fino tras varias repeticiones del tratamiento: *“adelgazamiento del grosor del papel mediante la eliminación excesiva de material”* (Dickmann et al., 2003).
- Carbonización: con un nivel alto de radiación láser, se puede dar carbonización del papel o de los pigmentos.
- Cambio de tonalidad: coloración amarillenta o descoloración de pigmentos.

7.8.1. Aplicación del láser sobre el foxing

En 1986, el uso del láser aplicado sobre el *foxing*, tuvo una opinión tanto a favor como en contra, un autor desaconsejó su uso por su fácil daño hacia el papel, sin embargo, otro autor, lo consideró efectivo, pero, sin considerar las características de la superficie microscópica después del tratamiento (como se cita en Choi, 2007).

Estudios más actualizados han mostrado que la eliminación con láser puede ser exitosa sin dejar ningún efecto amarillento en el papel (Sarantopoulou, 2003). La ablación de las manchas de *foxing* con una iluminación del papel con luz láser a 157nm indican que las manchas se pueden eliminar (Sarantopoulou et al., 2003; kollia et al., 2004).

⁹⁰ En su aplicación sobre foxing, veremos que el tratamiento también puede ser aplicado a una baja longitud de onda sin causar amarilleamiento.

Antes de la aplicación del láser a 157nm, autores habían evaluado los efectos a corto y a largo plazo sobre el tratamiento con láser a 308nm y 1064nm determinando el grado de polimerización de la celulosa: a una longitud de onda a 308nm se encontró degradación de la celulosa fuerte e inmediata, mientras que a una irradiación con láser a 1064nm se encontró un aumento del grado de polimerización (Sarantopoulou et al., 2003).

Teniendo presente lo comentado, en 2003, autores decidieron realizar un tratamiento con láser molecular de flúor a 157nm con una energía láser de 10 mJ por pulso, y la duración del pulso de ~ 12 ns (nanosegundos), empleando una lente de cuarzo de 40cm de distancia focal para eliminar las marcas de *foxing* de un mapa ptolemaico medieval, el tratamiento consiguió la eliminación de las manchas sin calentamiento del área intervenida (no se visualizó un color amarillento) (Sarantopoulou, 2003).

Más tarde, en 2004, se decidió aplicar la misma luz láser (a 157nm y también de flúor), en un papel histórico (S.XVI), pero con ciertas variaciones: usaron un máximo de 60mJ por pulso, una duración del pulso de ~ 20 ns, empleando una lente de cuarzo de 5 cm de longitud focal, con una frecuencia de 1Hz para evitar efectos de calentamiento acumulativo, cuyo resultado fue la eliminación de *foxing* con pocos disparos (kollia, 2004).

El estudio decidió emplear fotolitografía⁹¹, dispositivo que permite un control espacial exacto del rayo láser sobre el área a tratar (kollia et al., 2004), e informa que las áreas se tratan con mejor precisión a una luz de 157nm que a una luz de 100nm. Y que empleando la energía láser a 157nm se consigue una foto-disociación⁹² localizada de la materia orgánica (kollia et al., 2004), refiriéndose a la mancha de *foxing*.

⁹¹ Así se expuso: “Además, los desarrollos recientes en el campo de la fotolitografía a 193 y 157 nm permiten un control espacial exacto del rayo láser sobre las áreas infectadas o dañadas con precisión mejor que 100 nm” (kollia et al., 2004).

⁹² “La materia orgánica del papel se disocia en átomos o pequeños radicales que se eliminan de la superficie” (kollia et al., 2004).

7.9. Limpieza electroquímica

La limpieza electroquímica, se inspiró teniendo como referencia el uso de hidrogeles, el artículo explica que los hidrogeles surgieron como una alternativa al uso de solventes y geles. En lo que respecta al uso de solventes (orgánicos o agua), se tuvo como referencia el deterioro de las propiedades mecánicas del papel y que algunos de los disolventes orgánicos pueden resultar perjudiciales para la salud. Tras este problema, se comentó que se podía optar por el uso de geles, no obstante, se dijo que estos podían dejar residuos en el papel (tenían como referencia los éteres de celulosa, entre otros) (Xingtang et al.,2017). Por lo que intentando solucionar estos problemas: hinchazón, efectos adversos sobre la salud, deposición de residuos, surgió el uso de los hidrogeles, los cuales se utilizaron para eliminar adhesivos sintéticos (Xingtang et al.,2017).

Y fue a partir de aquí, que se propuso un método de limpieza electroquímica basado en hidrogel para la eliminación tanto de *foxing*, como aureolas, tintes orgánicos y hongos. El método básicamente consiste en la incorporación de reacciones electroquímicas en el proceso de limpieza a base de hidrogel (Xingtang et al.,2017). También se explica que estas reacciones resultan ser más ventajosas en comparación a las reacciones químicas tradicionales por los siguientes aspectos (Xingtang et al.,2017):

- La separación entre el catalizador/electrodo y la mezcla no se da, debido a que este está inmovilizado.
- Los parámetros variables en corriente y potencial son de fácil control, esto da la posibilidad de controlar la reacción deseada para tratar la mancha. Por otro lado, el electrodo de hidrogel miniaturizado puede prepararse en diferentes tamaños para regular el área de limpieza.
- Como reactivo principal se utiliza el radical hidroxilo, el cual es capaz de degradar de manera eficiente las manchas orgánicas, sin ser un producto peligroso.

Teniendo presente todas estas particularidades, decidió probarse sobre sustratos de papel. El sistema de electrodo está compuesto por el electrodo PbO_2 como ánodo y una pluma de hidrogel compuesto de óxido de grafeno / poliacrilamida / montmorillonita reducido (rGPM)

como cátodo (Xingtang et al.,2017). Los autores que estudiaron este método expusieron que los elementos empleados han sido escogidos por las siguientes características:

- PbO_2 : *“es el material anódico más utilizado para la oxidación electroquímica de contaminantes orgánicos, debido a su conductividad eléctrica favorable y alta actividad electrocatalítica en la formación de radicales hidroxilos”* (Xingtang et al.,2017).
- Hidrogeles: *“Para los hidrogeles utilizados en la limpieza electroquímica de obras de arte en papel, se necesitan una excelente resistencia mecánica y conductividad eléctrica para evitar residuos de hidrogel en el papel y transferir electrones en el electrodo para reacciones electroquímicas, rGPM posee excelente resistencia mecánica y conductibilidad”* (Xingtang et al.,2017).

Por seguridad, se ha sugerido que el método se aplique primero en una imitación antes que, en la obra original, para evaluar la influencia del HPEC (*Hydrogel Pen for Electrochemical Cleaning*) en el bien cultural. (Xingtang, L et al.,2017). Su aplicación se explica de la siguiente manera (Xingtang, L et al.,2017):

1. El electrodo de PbO_2 se coloca debajo del papel a limpiar.
2. El rGPM, también denominado HPEC⁹³ (*Hydrogel Pen for Electrochemical Cleaning/ Pluma de Hidrogel para Limpieza Electroquímica*) se une en el área que se espera limpiar. Lo que obtendremos será un papel ubicado entre los dos electrodos (electrodo de PbO_2 y electrodo de rGPM)
3. Posteriormente, durante la limpieza, se carga una corriente continua al par de electrodos para generar una densidad de corriente dada para la limpieza electroquímica.

⁹³ Los radicales hidroxilo que se forman durante el procedimiento HPEC, degradan varios compuestos orgánicos (Xingtang et al.,2017). Durante este proceso los compuestos orgánicos se descomponen a través de una serie de reacciones, esto se explica de la siguiente manera: *“Mediante la incorporación de reacciones electroquímicas en el proceso de limpieza basado en hidrogel, los radicales hidroxilo generados en la superficie del ánodo de PbO_2 se difunden en el papel sucio entre los dos electrodos y reaccionan con los contaminantes para formar algunos productos incoloros. Para la liberación local de agua del electrodo rGPM, las reacciones de degradación ocurren solo en el área unida al electrodo”* (Xingtang et al.,2017).

4. Tras transcurrir un tiempo determinado, se finaliza la limpieza y el electrodo de rGPM se retira.

Caso práctico

El método se aplicó sobre una pintura china del S.XIX, en el cual se propuso limpiar las manchas de moho, *foxing* y aureolas. Los resultados referentes a las manchas de *foxing* fueron los siguientes (Xingtang et al.,2017):

- Las manchas de *foxing* se eliminaron casi por completo a 8 mA / cm² durante 6 minutos.

Efecto de HPEC en las fibras de papel

Se investigó el efecto de HPEC en las fibras de papel, para ello, se realizaron análisis por SEM (Microscopio electrónico de barrido), FTIR (Infrarrojo por transformada de Fourier) Y TCL (Cromatografía en capa fina) los resultados expuestos por el estudio fueron los siguientes (Xingtang et al.,2017):

- Usando HPEC, el grado de polimerización (DP) de la celulosa a penas se ve alterado a 4 mA / cm² por tiempo diferente, esto fue corroborado mediante SEM.
- Se demostró que HPEC no genera nuevos grupos funcionales detectables debido a que no aparecieron nuevos picos en los espectros FTIR de los documentos tratados con diferentes duraciones.
- Mediante XRD (Difracción de rayos X), los índices de cristalinidad total sugirieron que la dosis de HPEC no afecta la cristalinidad de la celulosa del papel.

Según los resultados experimentales e informes en la literatura, los autores sugieren que es razonable creer que la influencia de HPEC en la celulosa de papel es leve (Xingtang et al.,2017).

Efecto de HPEC sobre el rendimiento mecánico del papel

En el estudio se concluyó que HPEC no causa una disminución significativa en el rendimiento mecánico del papel:

“La tracción máxima (σ) del papel tratado con HPEC disminuyó ligeramente con el aumento del tiempo de tratamiento, pero la deformación por rotura (ϵ) correspondiente aumentó

ligeramente, lo que indica que el tratamiento con HPEC no causa una disminución significativa en el rendimiento mecánico del papel” (Xingtang et al.,2017).

Por otro lado, el efecto del tratamiento HPEC en el rendimiento mecánico cuando el papel es sumergido durante 6 minutos, también es débil:

“En el trabajo actual, el agua liberada (es decir, el incremento de peso de la hoja de papel después del tratamiento, ΔW) del electrodo rGPM aumentó ligeramente con el aumento del tiempo de tratamiento de HPEC, resultando en un ligero aumento en el cambio de la textura de la fibra. En cualquier caso, el efecto del tratamiento HPEC en el rendimiento mecánico es débil” (Xingtang et al.,2017).

Otras características acerca de esta limpieza electroquímica a base de hidrogel (Xingtang et al.,2017):

- En la evaluación del rendimiento de eliminación de las manchas por HPEC se informó que la aplicación de este método sobre pigmentos minerales no mostraba un efecto visible.
- El electrodo de hidrogel compuesto es desplegable y no deja residuos.
- La afectación sobre el soporte, cuando se usa HPEC en la celulosa de papel es muy leve cuando el tratamiento se realiza a corto plazo.
- Es reutilizable, se puede utilizar 6 veces sin pérdida de eficacia.

8. Conclusiones

Las manchas de *foxing*, son un fenómeno particular que se dan en materiales celulósicos, tales como tela y papel (Manso, 2009; Biblioteca Médica Nacional, 2013; Melo et al., 2019; Manso et al., 2009). Dichas manchas comenzaron a aparecer en el S.XVI, presencia que se ha prolongado hasta principios del S.XX (Manso, 2009). No obstante, la aparición de las manchas de *foxing*, comenzó a ser más usual en el S.XVII y en el S. XVIII (Dolores, 1999; Cameo, 2016; Ardelean y Melniciuc-Puică, 2013; Zaki, 2016; Manso, 2009), siglos en los cuales hubo un cambio tanto en el contenido como en la fabricación del papel. Cambios, que además han acabado por intervenir en la estabilidad a largo plazo del papel (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Han surgido varias teorías acerca de su formación, algunos estudios han informado que *foxing* es el resultado de la actividad de microorganismos y otros, sin embargo, han notificado que *foxing* es el resultado de fenómenos químicos, como depósitos de metales pesados y/o oxidación. De entre todas estas teorías, la oxidación ha sido la única característica común encontrada en las manchas de *foxing*, más no la presencia de metal u hongos (como se cita en Choi, 2007).

Respecto a lo mencionado, no sabemos cuál es su causa, ya que no está clara, no obstante, sabemos los elementos que puede contener esta mancha, por lo que en este aspecto las manchas de *foxing*, no sólo desvalúan la apariencia visual del documento, sino que resultan ser un problema más grave.

Los microorganismos y los metales, los cuales pueden estar presentes en las áreas de *foxing*, pueden causar daños en la estructura del papel además de acelerar la oxidación. Oxidación, que se puede dar en las zonas amorfas del papel, las cuales son más porosas y susceptibles a las reacciones químicas. Y oxidación que resulta en acidificación (la cual, en un estado altamente ácido, puede llegar a descomponer el sustrato) y en un área menos resistente, ya que puede derivar en hidrólisis (ruptura de la cadena de la celulosa).

Teniendo en cuenta lo mencionado, si bien, a nivel interno, está indefinido el origen de estas manchas, a nivel externo, la identificación de la mancha tampoco es más clara, sin embargo, cuando tengamos un documento, a visu, debemos tener presente que la mancha que

observamos es una mancha de *foxing*, porque a partir de este reconocimiento podremos hacernos una idea acerca de todo lo que puede contener. Aunque la forma, el color y el tamaño, dependen de la subjetividad del espectador, considero que estas características, a nivel visual, realmente ayudan a su identificación. Por ejemplo, en lo que respecta al color, las manchas de *foxing* sólo pueden presentar un color ocre, marrón o marrón rojizo, nunca se han mencionado con otros colores que no sean los citados.

Tras la identificación de la mancha a nivel visual, se debe considerar si la intervención es o no conveniente, y qué medidas existen para prevenir el desarrollo de más *foxing* o no agravar el estado de conservación de las manchas de *foxing* presentes.

En este aspecto, sabiendo los elementos que podemos encontrar en estas áreas (metales o microorganismos) más otros factores que pueden favorecer la formación de estas manchas (condensación de humedad), una forma de prevenir la aparición de *foxing* o no agravar su estado, puede ser incidir en las condiciones del entorno, aplicando medidas de conservación preventiva.

En caso de haber presencia de metales, se sugiere evitar una Humedad Relativa alta (no superior al 70%-75%) (Como se cita en Book and Paper Group Wiki, 1992; Dolores, 1999), y una temperatura igual o superior a los 35°C (Dolores, 1999), en lo que respecta específicamente al cobre se sugiere una Humedad Relativa al 40% en presencia de iones como el cloruro (Dolores, 1999). No se han dado encontrado sugerencias acerca de la temperatura ante la existencia de cobre.

Para la presencia de microorganismos se aconseja una Humedad Relativa no superior al 65% y evitar temperaturas superiores o entre 25°C- 35°C, además de una correcta ventilación y que el sustrato no se encuentre deteriorado (Derow y Owen, 1992).

Para ambos casos, tanto presencia de metales como presencia de microorganismos, se sugiere controlar la exposición a la luz (se aconseja el uso de luz con filtros), eludir la presencia de polvo y evitar las fluctuaciones de Humedad Relativa y temperatura (Bertalan, 2015; como se cita en Choi, 2007). Este último elemento mencionado, también es aconsejable para evitar la condensación de humedad (Como se cita en Choi, 2007). Otra sugerencia es evitar que el documento esté en contacto con materiales ácidos.

Por tal de que estas sugerencias se sigan, es imprescindible la realización de inspecciones periódicas.

Si bien, es cierto, que las condiciones pueden ayudar a prevenir la aparición del *foxing* o evitar el agravamiento de las manchas, puede haber casos, en los que las manchas de *foxing* se deban tratar, por ejemplo, cuando la acidez presente en estas manchas pueda llegar a descomponer el sustrato o cuando las condiciones ambientales hayan propiciado la activación de microorganismos y/o reacciones de metales en las manchas de *foxing* y su no tratamiento ponga en riesgo la perdurabilidad del documento.

Respecto a lo comentado, a no ser que se den estos casos u otros, los cuales sino se tratan pueden poner en riesgo la supervivencia del papel, el tratamiento del *foxing* no tiene porqué ser un requisito, debido a que, en primer lugar, se debe considerar que, si se mantienen las condiciones de conservación preventiva sugeridas, su aparición o gran agravamiento del estado de las manchas, no tiene porqué darse.

En segundo lugar, porque sabemos que en cualquier tratamiento que decidamos realizar, este siempre puede tener algún inconveniente, por lo cual debemos valorar si el tratamiento no resulta ser más dañino que beneficioso.

Según lo expuesto, antes de cualquier intervención debemos evaluar si las manchas de *foxing* deben o no ser tratadas. Si se decide tratarlas, deben considerarse los riesgos del tratamiento. En caso de que el tratamiento de las manchas sea necesario, el análisis del *foxing* es primordial antes de realizar cualquier intervención, para ello, se recurre a los métodos analíticos.

Los métodos analíticos de los cuales disponemos: detección de metales, microorganismos y compuestos de oxidación, en general, son costosos y no tienen un fácil acceso, además de que alguno presenta la necesidad de experiencia para poder usar o comprender correctamente el resultado que el método analítico nos pueda proporcionar.

Un método que permite detectar la presencia de todos estos elementos (microorganismos, metales pesados, compuestos de oxidación) es el examen UV. En lo que respecta a la teoría abiótica, se informa que estas manchas muestran una fluorescencia amarilla y en lo que

respecta a la teoría biótica, se informa que estas manchas muestran más bien una fluorescencia azul (Melo et al., 2019).

Este examen, además de servir para saber por cual tratamiento podemos optar, también nos permite la examinación de documentos sospechosos de presencia de *foxing*, gracias a la presencia de fluorescencia cuando el *foxing* está por aparecer, fluorescencia que disminuye, cuando el *foxing* se visualiza perfectamente en el papel, es decir, cuando su color visible ha aumentado (Rebrikova y Manturovskaya, 2000).

Si bien, el examen UV, nos puede servir, para detectar que en las manchas de *foxing* hay metales, este análisis no permite saber, qué metales pesados podemos detectar en las manchas, así pues, se podría optar por el uso de microscopía electrónica de barrido y rayos X de dispersión de energía (SEM o SEM / EDX), fluorescencia de rayos X (XRF) y análisis de absorción atómica (Neevel y Reibland, 2005).

Otros métodos sugeridos específicamente para la presencia de hierro han estado la espectroscopía de Mössbauer y Micro Absorción de Rayos X cerca de la estructura del borde (μ -XANES). Una posibilidad ante la baja sensibilidad que poseen estos métodos, puede ser el uso de la tira indicadora bathofenantrolina, dicha tira resulta ser más económica que los análisis anteriormente citados. La tira es apropiada tanto para la detección de hierro II como para la detección de hierro III, la cual además de poseer una alta sensibilidad, ha estado probada en manchas de *foxing* presentes en diferentes papeles de trapos de los S.XVIII Y XIX (Neevel y Reibland, 2005).

En cuanto a los métodos de identificación de microorganismos, a pesar de que el uso de los métodos de cultivo se haya reportado como el método más utilizado, este no es tan fiable como la microscopía electrónica de barrido (SEM) (como se cita en Choi, 2007). Desde mi punto de vista, considero que quizás dentro de los análisis de los cuales podemos optar para la identificación de microorganismos, el análisis de más fácil acceso podría ser el uso de la microscopía óptica.

Es importante que antes de intervenir sobre el documento se realicen los análisis correspondientes, debido a que, dependiendo del resultado, se optará por un tratamiento u otro.

La revisión bibliográfica acerca de los tratamientos aplicados para las manchas de *foxing*, nos ha permitido tener un conocimiento teórico acerca de saber proceder en cuanto a su correcta intervención. Los tratamientos sugeridos han estado: el lavado, la desacidificación, la desinfección, el blanqueo, uso de enzimas, el láser y la limpieza electroquímica.

El lavado en las manchas de *foxing*, se aplicaría para eliminar la acidez soluble en agua, tales como los compuestos solubles de microorganismos y el hierro II, elementos que pueden estar presentes en las manchas de *foxing*. El lavado también se recomendaría cuando hubiera un bajo contenido de metales de transición (cobre y hierro) (Malešić et al., 2008).

Sin embargo, el lavado, puede suponer un riesgo para el documento (condicionado también por el estado de conservación), como es caso del lavado por inmersión, no obstante, se han desarrollado nuevos métodos que permiten que este tratamiento se pueda realizar con menor peligro. Cuando los elementos sustentados son sensibles a la acción del agua, se puede optar por los métodos de fijación, entre estos tenemos el ciclododecano, ciclododecano y Paraloide B72 o D4 (octametilciclotetrasiloxano). Si bien, en lo que respecta a este último producto, a pesar de mostrar sus buenas cualidades, su retención dentro del papel no ha sido investigada, por lo que habría que tenerlo en cuenta a la hora de usarlo.

La aplicación de geles, también resulta ser otro método favorecedor tanto para medios sensibles como para papeles que no permitan una humectación en general. Geles polisacáridos como gel agarosa o goma Gellan muestran estas cualidades mentadas. Otro de los beneficios que posee usar geles, es que algunos poseen alta capacidad de retención y ausencia de residuos tras el tratamiento, dos geles que cumplen estas características son el gel polisacárido Gellan gum y el gel químico artificial Nanorestore Gel ©. Si bien, para manchas locales se recomienda el gel Nanorestore Gel © y para superficies medianas a grandes se recomienda la goma Gellan (se sugiere la marca gel Gelzan), gel que puede ser sustituido por el uso de Kelcogel GC-LA, por su menor coste, pero misma eficiencia (Leroux, 2016).

El uso de geles también puede ayudar en los tratamientos de blanqueo, desacidificación y enzimas, como es el caso de este último gel descrito, goma Gellan (Iannuccelli y Sotgiu, 2010).

La aplicación de geles, también se aconseja en caso de tener manchas de *foxing* en un papel laminado, así pues, este es ideal para evitar que la separación del papel se pueda dar, ya que ya que su eficiencia en este tipo de papeles ha sido comprobada (Hughes y Sullivan, 2016).

Otro método sugerido es el lavado con papel secante, más debe tenerse presente que su efectividad no resulta ser superior al uso de geles o al lavado por inmersión (Hughes y Sullivan, 2016).

El tipo de agua también es de gran importancia, para el tratamiento de *foxing*. Se sugiere el uso de agua purificada en laboratorio con especies iónicas añadidas (con una alta conductividad) (Hughes y Sullivan, 2016). El uso de soluciones isotónicas es preferente ante el uso de soluciones hipo o hipertónicas, debido a que se opta por alterar lo menos posible el documento, en lugar de la obtención de una eliminación más eficiente de la mancha (Hughes y Sullivan, 2016). Por último, en base a estos métodos acuosos, la medición del pH también es de gran interés para el control de la intervención, en este aspecto, se recomienda una solución de sal neutra (como cloruro de sodio o potasio) (Hughes y Sullivan, 2016).

Por otro lado, tenemos los tratamientos de desinfección, puede suceder que el documento con manchas de *foxing*, presente microorganismos en estado activo (en caso de que las condiciones ambientales hayan propiciado la activación de los microorganismos presentes en estado latente), por lo que una manera de evitar su desarrollo sería aplicar los tratamientos que se aconsejan para su inhibición.

Entre los productos mencionados en este apartado, propionato de calcio, parabenos y etanol resultan tener un mínimo efecto tanto para el personal como para la estabilidad del papel (como se cita en Zervos, 2015). No obstante, en lo que respecta a los parabenos, un estudio realizado en 2009 mostró que este producto en combinación con propionato de calcio (un desacidificante), si bien consiguió eliminar la presencia de hongos, mostró un leve aumento del amarilleo y una ligera disminución de la resistencia a la tracción del papel (Neves et al., 2009),

por lo que si las áreas de *foxing*, en sí ya son menos resistentes que las áreas circundantes, aplicando este producto, estaríamos volviendo el área aún más frágil.

También se llegó a sugerir el uso de la radiación UV, no obstante, aunque parece no causar un daño significativo sobre el papel, este no llega a eliminar todos los microorganismos, además de que, tras el tratamiento, el área es más propensa a un crecimiento de hongos (como se cita en Zervos, 2015).

Otra solución ante la presencia de microorganismos, podría ser el uso de cámaras de alto vacío usando gases inertes (argón o nitrógeno), las ventajas de este sistema parecen ser mejores respecto a los tratamientos de desinfección mencionados, gracias a su no toxicidad y a la no alteración del documento (Tacón, 2009).

Como se ha llegado a comentar, una de las razones para intervenir sobre las manchas de *foxing*, puede ser cuando estas posean un pH altamente ácido, en este aspecto, si bien, el lavado ayuda a retirar los compuestos solubles que ayudan en la acidificación del documento, existen compuestos que no se pueden llegar a retirar mediante el lavado, tales como estructuras fúngicas envejecidas u otros metales (Hierro III) (como se cita en Choi, 2007), elementos que se pueden encontrar en las manchas de *foxing*. Con la desacidificación, se pueden llegar a retirar las estructuras fúngicas envejecidas, e inhibir las reacciones de metales, además de neutralizar la acidez presente y futura gracias a la reserva alcalina que queda depositada en el papel (como se cita en Choi, 2007; Derow y Owen 1992; Copedé, 2012).

Este tratamiento se sugiere realizarlo antes de llevar a cabo un tratamiento de blanqueo (al igual que el lavado), debido a que los iones metálicos poseen la capacidad de catalizar la descomposición de productos a base de cloro y varias sales de borohidruro (productos que se utilizan para blanquear) (Malešić et al., 2008). Lo que sucede cuando estos productos se descomponen es que causan la descomposición oxidativa de la celulosa, por la formación de radicales altamente reactivos, dando lugar a la pérdida de propiedades mecánicas del papel y decoloración del papel (Malešić et al., 2008).

De entre los productos de desacidificación, si bien realizan su función, presentan ciertos inconvenientes, en lo que respecta al uso del bicarbonato de magnesio (está en desuso) y el

bicarbonato de calcio se sabe que causan amarilleamiento, el hidróxido de amonio resulta ser tóxico y el hidróxido de calcio, a pesar de haber estado mencionado como el producto más utilizado según una encuesta internacional (Alexopoulou y Zervos, 2016), al usarlo, puede haber una pérdida de resistencia a la tracción en el papel, este producto además posee la capacidad de fijar los iones de cobre (como se cita en Zervos, 2015).

Pueden darse casos en los que tras haber realizado los tratamientos de lavado y desacidificación, las manchas de *foxing* continúen suponiendo un problema a nivel visual o puedan llegar a cubrir una zona importante del documento, por lo que, en estos casos, se puede recurrir al blanqueo, como opción.

No obstante, se debe considerar que, al intervenir sobre un bien, buscamos la preservación y estabilización de este, por lo que debemos llevar cierto cuidado cuando intervenimos con tratamientos que carecen de estas cualidades, ejemplo de esto, es el blanqueo de carácter oxidante, el cual, a pesar de mejorar sustancialmente la apreciación visual del documento, causa un daño significativo sobre este. Es de gran interés que se hayan inactivado los metales presentes en el documento antes de realizar este tratamiento, especialmente en lo que respecta al uso de productos clorados o sales de borohidruro, debido a que la mancha puede reaparecer, ya que como se mencionó anteriormente, los metales, además de provocar la aceleración de la oxidación por no estar inactivados o eliminados, pueden descomponer estos productos blanqueantes, los cuales acaban por provocar oxidación también (Malešic et al., 2008).

De los productos de blanqueo oxidantes, entre el hipoclorito de sodio y el hipoclorito de calcio, se prefiere este último mencionado debido a que el daño hacia la celulosa es menor, más el papel debe estar en muy buenas condiciones (como se cita en Zervos, 2015). Un producto que resulta ser más eficiente que estos dos productos, es el dióxido de cloro, no obstante, este está en desuso por su toxicidad y explosividad (Tacón, 2009). Como opción, para evitar el uso de los agentes clorados por los inconvenientes mencionados, se puede optar por el peróxido de hidrógeno, sin embargo, en presencia de ácido, la mancha de *foxing* puede volver (Choi, 2007). Una forma de usarlo sin que los iones metálicos supongan un problema es combinar el

blanqueante (peróxido de hidrógeno) con EDTA (agente quelante) el cual inhibe estos iones metálicos, en caso de estar presentes (Prestowitz, 2016).

Otros agentes de blanqueo también se han propuesto, tales como la cloramina T, permanganato de potasio, óxido de etileno y blanqueo con luz. La cloramina T no se sugiere debido a la difícil eliminación de los residuos que deja, permanganato de potasio no se aconseja por el daño que causa hacia la celulosa y el óxido de etileno resulta ser inflamable, mutagénico y cancerígeno, por lo que tampoco se contempla su uso (como se cita en Zervos, 2015). Respecto al blanqueo con luz, este parece tener un carácter oxidante más suave que el uso de productos químicos (Tacón, 2009), más debe considerarse no usarlo sin haber eliminado o inactivado antes los metales, además de no usarlo en papeles con presencia de lignina (Derow y Owen, 1992; como se cita en Zervos, 2015).

Por otro lado, se puede optar por los productos de blanqueo reductores, los cuales son menos eficientes, pero menos dañinos (Tacón, 2009). De los productos de blanqueo reductores de los cuales disponemos: borohidruro de sodio (puede ser sustituido por terc-butilaminoborano), se sugiere para papeles con bajo contenido de hierro y ditionito de sodio (metabisulfito de sodio) se aconseja para papeles con un alto contenido de hierro (Malešić et al., 2008).

Entre estos dos, en caso de querer blanquear una mancha de *foxing* con una fuerte tonalidad, el borohidruro de sodio no se recomendaría, ya que este no es capaz de eliminar manchas severas (Derow y Owen, 1992). Tampoco se aconseja usarlo sobre papeles alisados, ya que el gas hidrógeno que genera puede modificar la superficie del papel (Malešić et al., 2008).

Respecto al ditionito de sodio, este producto además de blanquear posee la capacidad de reducir los iones de hierro (III) a iones de hierro (II). De este blanqueante también se ha expuesto que en combinación con el agente quelante EDTA, la extracción de hierro es más rápida (como se cita en Derow y Owen, 1992). De los inconvenientes que pudiera presentar esta combinación, puede haber creación de ampollas en la superficie del papel, y, darse una leve reversión del color (Malešić et al., 2008).

Fuera de los métodos convencionales, han surgido nuevos tratamientos que han buscado la manera de eliminar las manchas de *foxing*, estos han sido el uso de enzimas, tratamiento con

láser y limpieza electroquímica. Dichos tratamientos podrían ser una opción ante los inconvenientes que presentan algunos de los productos citados, tales como toxicidad, deposición de residuos, daño hacia la celulosa, cambios en la superficie del papel...

Para la eliminación del *foxing* inducido por fenómenos químicos, destaca el uso de enzimas, superóxido dismutasa provenientes del melón. El tratamiento con enzimas se planteó como opción ante el uso de solventes y blanqueo químico, los cuales acaban por dañar las fibras del papel. El uso de enzimas ha mostrado ser efectivo en la disminución tanto del hierro como del cobre, además de no disminuir la resistencia mecánica del documento (Zaki et al., 2016).

Para la eliminación del *foxing* inducido por microorganismos, destaca el uso del láser y la limpieza electroquímica, ya que estos tratan la materia orgánica. El uso del láser se sugiere cuando los métodos convencionales no son suficientes (se recomienda aplicarlo como tratamiento local) (Zervos, 2015; Kollia, 2004). Para la aplicación del láser sobre las manchas de *foxing*, se sugiere una iluminación del papel con luz láser a 157nm más el uso de fotolitografía, la cual permite un control espacial exacto del rayo láser sobre el área de *foxing*. Al parecer a esta longitud de onda, no hay efecto de amarilleamiento, sin embargo, los estudios no informan acerca de los efectos de esta irradiación láser a largo plazo (Sarantopoulou et al., 2003; Kollia et al., 2004). También se ha de tener presente que, tras su uso, el área resulta ser más frágil, por lo que, como ya se comentó, estas zonas son más susceptibles a ser degradadas por hongos e insectos (como se cita en Zervos, 2015).

En cuanto a la limpieza electroquímica, es el método más reciente encontrado aplicado en las áreas de *foxing*. El sistema consiste en situar la mancha de *foxing* entre un ánodo (PbO_2) y un cátodo (rGPM/ HPEC), los cuales se cargan con una corriente continua y durante este proceso el cátodo descarga reactivos hidroxilo (por medio de una descarga de agua) sobre la superficie del ánodo, reactivos que reaccionan con las contaminantes (degrada los compuestos orgánicos) presentes en las manchas de *foxing*, volviéndolos incoloros. Para las manchas de *foxing*, 8 mA / cm² durante 6 minutos, es lo aconsejado (Xingtang et al., 2017).

Este tratamiento presenta ciertos beneficios, tales como la no deposición de residuos (al igual que el tratamiento con láser) y reutilización de los electrodos (ánodo y cátodo). Entre los inconvenientes que pudiera haber, HPEC no parece alterar el grado de polimerización de la

celulosa, no parece generar oxidación y, por último, el efecto del rendimiento mecánico que provoca en el papel parece ser débil (Xingtang et al., 2017).

Con todo esto, en respuesta a la pregunta qué supone la aparición de manchas de *foxing* en el papel, teniendo de base, lo expuesto ante su naturaleza, su presencia puede resultar en la existencia tanto de microorganismos como de partículas metálicas, las cuales pueden acabar por acelerar la oxidación presente en estas áreas.

Si la aparición de las manchas de *foxing* se ve acelerada o su presencia se da, lo más probable es que las condiciones en las que se encuentran los papeles no sean unas condiciones estables, por lo cual, se deberían de evaluar los cambios que se han dado en este transcurso de tiempo para conocer qué elementos (fluctuaciones de humedad, exposición a la luz, contaminantes...) han sido los que han podido generar esta mancha o agravamiento, con el fin de controlarlos.

En relación con lo mencionado, considero que cuando un conservador-restaurador deba enfrentarse a una mancha de *foxing*, antes de aplicar las medidas de conservación preventiva o intervenir, debe ser consciente de todo lo que puede contener esta mancha (partículas metálicas, hongos y bacterias) y que antes de realizar cualquier tipo de intervención deberá aplicar los métodos analíticos pertinentes.

En lo que respecta al uso de los métodos analíticos, no he podido profundizar demasiado en el conocimiento de cada técnica de análisis, más estimo, que su importancia debe ser altamente considerable y con cada una de estas, valorar aspectos tales como la afectación de la técnica sobre el sustrato, la sensibilidad del equipo, si hay necesidad de tomar muestra o no y el presupuesto del que se dispone.

A mi juicio, en caso de decidir no tratar la mancha se sugiere aplicar las medidas de conservación preventivas sugeridas, ya que podemos propiciar la aparición de más manchas de *foxing* y/o agravar el estado de conservación de las manchas presentes. Luego, en caso de proceder al tratamiento de estas manchas, porque su intervención sea necesaria, se deben de contemplar los riesgos de cada uno de los tratamientos citados, más no únicamente estos riesgos, sino también la naturaleza y el estado de conservación del documento, entre otros aspectos.

De entre los tratamientos mencionados me gustaría exponer qué producto aconsejaría para cada tratamiento, más se debe considerar que cada bien cultural es único y el producto también puede variar según las necesidades del objeto.

Para el lavado, en caso de tratar papeles con manchas de *foxing* que sean sensibles a la humedad y que se encuentren en un estado bastante deteriorado, me decantaría por el uso de geles. Para papeles con manchas de *foxing* que se encontraran en buen estado de conservación y presentara bastante acidez, realizaría un baño por inmersión.

En caso de desinfección, optaría por el uso de cámaras de alto vacío usando gases inertes, ya que sus beneficios (no toxicidad, no alteración del documento) frente al uso de los productos sugeridos en este apartado, es superior.

Para la desacidificación, teniendo presente los efectos adversos tanto para la salud como para el papel de los productos mencionados en esta sección, optaría por el hidróxido de calcio, el cual, a pesar de sus inconvenientes, resulta ser el menos dañino.

Para el blanqueo, por tal de no agravar el estado de conservación de las manchas de *foxing*, me decantaría o bien por los agentes reductores o bien por las enzimas superóxido dismutasa provenientes del melón.

Entre los otros dos tratamientos no convencionales para aplicaciones locales: uso del láser y limpieza electroquímica. Optaría por la limpieza electroquímica, ya que considero que saber lo que puede ocasionar el tratamiento en el sustrato, desde mi punto de vista, produce tranquilidad, ya que si bien, sabemos que el láser puede eliminar la mancha de *foxing*, desconocemos el efecto a largo plazo que puede tener sobre el sustrato utilizando la longitud de onda a 157nm.

Finalmente, he de decir que los objetivos de este trabajo se han conseguido y se consideran satisfactorios.

Bibliografía

- Alexopoulou, I., & Zervos, S. (2016). Paper conservation methods: An international survey. *Journal of Cultural Heritage*, 21, pp. 922-930. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1296207416300401?via%3Dihub>
- Ardelean, E., & Melniciuc-Puică, N. (2013). Conservation of paper documents damaged by foxing. *European Journal of Science and Theology*, pp. 117 – 124. Recuperado de [file:///C:/Users/mynam/Downloads/Foxing_ArdeleanMelniciuc%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/mynam/Downloads/Foxing_ArdeleanMelniciuc%20(1).pdf)
- Arif, S., & Kautek, W. (2013). Laser Cleaning of Particulates from Paper: Comparison between Sized Ground Wood Cellulose and Pure Cellulose. *Applied Surface Science*, 276: 53–61. Recuperado de <https://www-sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0169433213004583?via%3Dihub>
- Arai, H., Matsumura, N., & Murakita, H. (1990). Induced foxing by components found in foxed areas. *ICOM Committee for Conservation preprints. 9th Triennial Meeting, Dresden. Los Angeles: ICOM Committee for Conservation*, 801–3. Recuperado de file:///C:/Users/mynam/Downloads/1990_153.pdf
- Biblioteca Médica Nacional. (2013). El foxing, un confuso enemigo. Recuperado de http://www.bmns.sld.cu/?iwp_post=2017%2F04%2F28%2FConservamed%20abr-jun%202017%3A%20El%20Foxing%2C%20un%20confuso%20enemigo...%2F71231&iw_p_ids=7_1231&blog=1_bmn
- Bertalan, S. (2015) Foxing and Reverse Foxing: Condition Problems in Modern Papers and the Role of Inorganic Additives. *The Book and Paper Group Annual*. Vol 34. Recuperado de <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v34/bp34-02.pdf>
- Book and Paper Group Wiki. (1992-2020). BPG Foxing. Recuperado de https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Foxing
- Bicchieri, M., Ronconi, S., Romano, F.P., Pappalardo, L., Corsi, M., Cristoforetti, S., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., & Tognoni, E. (2002). Study of foxing stains on paper by chemical methods, infrared spectroscopy, micro-X-ray fluorescence spectrometry and

- laser induced breakdown spectroscopy. Recuperado de https://www.academia.edu/4462102/Study_of_foxing_stains_on_paper_by_chemical_methods_infrared_spectroscopy_micro-X-ray_fluorescence_spectrometry_and_laser_induced_breakdown_spectroscopy
- Copedé, M. (2012). *Restauración del papel. Prevención, conservación, reintegración*, pp. 1-280. Nerea. ISBN: 9788496431270.
- Choi, S. (2007). Foxing on paper: A literature Review. *Journal of the American Institute for Conservation* 46:2, pp. 137-152. Recuperado de <http://eds.a.ebscohost.com.sire.ub.edu/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=1&sid=f8929008-8b8c-45aa-9e95-53bb9afa9a45%40sessionmgr4006>
- Collinsdictionary. (2020). Metabolite. Recuperado de <https://www.collinsdictionary.com/es/diccionario/ingles/metabolite>
- Collinsdictionary. (2020). Reynard. Recuperado de <https://www.collinsdictionary.com/es/diccionario/ingles/reynard>
- Collinsdictionary. (2020). Mycelium. Recuperado de <https://www.collinsdictionary.com/es/diccionario/ingles/mycelium>
- Collinsdictionary. (2020). Trace element. Recuperado de <https://www.collinsdictionary.com/es/diccionario/ingles/trace-element>
- Curtis & Luke, M. (2020). Aspergillus. Recuperado de <http://eds.a.ebscohost.com.sire.ub.edu/eds/detail/detail?vid=1&sid=e7b6439c-aa29-4382-ba16-dc53f8365df9%40sessionmgr4006&bdata=Jmxhbmc9ZXMmc2l0ZT1lZHMtbGl2ZQ%3d%3d#AN=94416780&db=ers>
- Crespo, C., & Viñas, V. (1984). *La Preservación y restauración de documentos y libros en papel: un estudio del RAMP con directrices/preparado por Carmen Crespo y Vicente Viñas para el Programa General de Información y UNISIST - París: Unesco*, pp. 109. Recuperado el mayo de 2020 de https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000063519_spa

- Conservation and Arts Materials Encyclopedia Online. (2016). Foxing. Recuperado de <http://cameo.mfa.org/wiki/Foxing>
- CTS España. (2009). Ciclododecano. Recuperado de <https://shop-espana.ctseurope.com/documentacioncts/fichastecnicasweb2018/3.1disolventes2016/ciclododecanoesp.pdf>
- Derow, J., & Owen. A. (1992). Foxing. Paper Conservation Catalog. *American Institute for Conservation Book and Paper Group*. Washington, D.C.: AIC. 13: pp. 1–39. Recuperado de https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/pcc/13_foxing.pdf
- Dickmann, K., Fotakis, C., & Asmus, J. F. (2003). Lasers in the Conservation of Artworks: LACONA V Proceedings Osnabrueck, Germany. Recuperado de https://books.google.es/books?id=VE_g6C1OZQcC&pg=PA12&lpg=PA12&dq=Lacona+foxing&source=bl&ots=ajPp9_2WN2&sig=ACfU3U1xCtRcQEx6bEi7c9HMT59VdI9Ypg&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwizz7DNs7voAhWR3YUKHXpDYgQ6AEwC3oECAoQAQ#v=onepage&q=Lacona%20foxing&f=false
- Dolores, M. (1999). El soporte de papel y sus técnicas. Degradación y conservación preventiva. Universidad del País Vasco; Edición: 2. ISBN: 978-8483731871.
- Elkhial, M. (2010). Identification, Causes, Classification and Treatment of Foxing: a Literature Review. Recuperado de https://www.academia.edu/37468207/Identification_Causes_Classification_and_Treatment_of_FOXING_A_Literature_Review?email_work_card=interaction-paper
- Hughes, A., & Sullivan, M. (2016). Targeted Cleaning of Works on Paper: Rigid Polysaccharide Gels and Conductivity in Aqueous Solutions. *The Book and Paper Group Annual* 35, pp. 30-41. Recuperado de file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/conductividad/Targeted%20Cleaning%20of%20Works%20on%20Paper_Rigid%20polysaccharide%20gels%20and%20conductivity%20in%20aqueous%20solutions.pdf

- Hidalgo, M. C. (2013). La fabricación del papel en España e Hispanoamérica en el S. XVII. Pp. 207-223. Recuperado de <https://www.ucm.es/data/cont/docs/446-2013-08-22-9%20fabricacion.pdf>
- Henniges, U & Potthast, A. (2010). Bleaching Revisited: Impact of Oxidative and Reductive Bleaching Treatments on Cellulose and Paper. Restaurator. *International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 30(4). Recuperado de <https://www-degruyter-com.sire.ub.edu/view/journals/rest/30/4/article-p294.xml>
- Iannuccelli, S., & Sotgiu, S. (2010). Wet Treatments of Works of Art on Paper with Rigid Gellan Gels. *The Book and Paper Group Annual* 29. Recuperado de <file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/Wet%20Treatments%20of%20Works%20of%20Art%20on%20Paper%20with%20Rigid%20Gellan%20Gels.pdf>
- Janssens, K., Rouchon, V., Remazeilles, C., Eveno, M., & Wattiaux, A. (2004). Evaluation of relative Fe²⁺ and Fe³⁺ contents of original manuscript fragments by means of μ -XANES and Mössbauer spectrometry. *Durability of paper and writing*, pp. 54-55. Recuperado de <file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/Hierro/EVALUATION%20OF%20RELATIVE%20FE2+%20AND%20FE3+%20CONTENTS%20OF%20ORIGINAL.pdf>
- Krstić, D., & Pavec, M. (2013). Characterization of foxing stains in eighteenth century books. Recuperado de https://www.academia.edu/14927178/CHARACTERIZATION_OF_FOXING_STAINS_IN_EIGHTEENTH_CENTURY_BOOKS
- Karl, Johannes., Wiley, J., & Sons (2017). Chemicals and Methods for Conservation and Restoration: Paintings, Textiles, Fossils, Wood, Stones, Metals, and Glass. Recuperado de https://books.google.es/books?id=QtooDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=Chemicals+and+Methods+for+Conservation+and+Restoration:+Paintings,+Textiles,+Fossils,+Wood,+Stones,+Metals,+and+Glass&hl=es-419&sa=X&ved=2ahUKEwjG_qK2ranqAhXExYUKHZETD58Q6AEwAHoECAYQAg#v=onep

age&q=Chemicals%20and%20Methods%20for%20Conservation%20and%20Restoration%3A%20Paintings%2C%20Textiles%2C%20Fossils%2C%20Wood%2C%20Stones%2C%20Metals%2C%20and%20Glass&f=false

Kollia, Z., Sarantopoulou, E., Cefalas, A.C., Kobe., & S, Samardzija. (2004). Nanometric size control and treatment of historic paper manuscript and prints with laser light at 157 nm. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 379-382. Recuperado de <https://link-springer-com.sire.ub.edu/content/pdf/10.1007/s00339-004-2539-8.pdf>

Karbowska-Berent, J., Jarmińko, J., & Czuczko, J. (2014). Fungi in Fox Spots of a Drawing by Leon Wyczółkowski, Restaurator. *International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 35(2), pp. 159-179. Recuperado de <https://www-degruyter-com.sire.ub.edu/view/journals/rest/35/2/article-p159.xml>

Leroux, M. (2016). Soft Matter: Gel Development for Conservation Treatment Gellan Gum and Nanorestore Gel®. *The Book and Paper Group Annual 35*. Recuperado de <file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/Soft%20Matter.Gel%20Development%20for%20Conservation%20Treatment.pdf>

Londero, P., Corda, L., Ciofini, D., Giuntini, Ch., & Leona, M. (2016). Laser Cleaning of a First Phase Navajo Wool Chief's Blanket by Nd: YAG. *Proceedings LACONA XI*. Recuperado de https://pdfs.semanticscholar.org/a6d4/b16534aeebb03c3c93e713ddd615f06bb5e6.pdf?_ga=2.136207474.2114118768.1585337499-495228929.1585337499

Manso, M., Pessanha, S., Figueira, F. et al. (2009). Characterisation of foxing stains in eighteenth to nineteenth century drawings using non-destructive techniques. *Anal Bioanal Chem* 395, pp. 2029–2036. Recuperado de <https://link-springer-com.sire.ub.edu/article/10.1007%2Fs00216-009-3142-9>

Malešić, J., Kojc, M., & Šelih, V.S. (2008). Assessment of the Effect of Various Bleaching Agents on Papers with Foxing Stains. *International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 29 (3). Recuperado de <https://www-degruyter-com.sire.ub.edu/downloadpdf/j/rest.2008.29.issue-3/rest.2008.010/rest.2008.010.pdf>

- Michaelsen, A. (2010). Foxing of paper caused by fungi and molecular monitoring of conservation treatments. Recuperado de http://othes.univie.ac.at/12511/1/2010-10-18_0409787.pdf
- Miján de la Torre, A. (2002). Técnicas y métodos de investigación en nutrición humana. Recuperado de https://books.google.es/books?id=qGA402PCFNsC&pg=PA47&dq=metaboloma&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjchPORi_LoAhXL0eAKHYLkDsYQ6AEIQzAD#v=onepage&q=metaboloma&f=false
- Michaelsen, A., Piñar, G., & Pinzari, F. (2010). Molecular and Microscopical Investigation of the Microflora Inhabiting a Deteriorated Italian Manuscript Dated from the Thirteenth Century. *Microb Ecol* 60, pp. 69–80. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s00248-010-9667-9>
- Miguélez, E.J. (1995). Concepto y método de restauración del documento gráfico. Pp. 281-290. Recuperado de <file:///C:/Users/mynam/Downloads/Dialnet-ConceptoYMetodoDeRestauracionDelDocumentoGrafico-61848.pdf>
- Melo, D., Sequeira., S.O., Lopes, J.A., & Macedo, M.F. (2019). Stains versus colourants produced by fungi colonising paper cultural heritage: A review. *Journal of Cultural Heritage*, pp. 161-182. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com.sire.ub.edu/science/article/pii/S1296207417306635?via%3Dihub>
- Muñoz, S. (2010). La restauración del papel, pp. 1-257. Recuperado de https://drive.google.com/file/d/0B48pWFwhE_IBZk9rQi0wc0FjUXM/view
- Neevel, J.G., & Reibland, B. (2005). Bathophenanthroline Indicator Paper: Development of a New Test for Iron Ions. *Papier Restaurierung* 6. Recuperado de file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/Hierro/Bathophenanthroline_Indicator_Paper_Deve.pdf
- Neves, E.R., Schäfer, S., Phillips, J., Canejo, J & Macedo, M.F. (2009). Antifungal effect of different methyl and propyl paraben mixtures on the treatment of paper biodeterioration. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(3), pp 267-272.

Recuperado de [https://www.sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830508001790?via%3Dihub](https://www.sciencedirect.com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830508001790?via%3Dihub)

Petherbridge, G. (1987). Conservation of Library and Archive Materials and the Graphic Arts. *Society of Archivist Institute of Paper Conservation*. Recuperado de https://books.google.es/books?id=g_lkBQAAQBAJ&pg=PA319&lpg=PA319&dq=Margaret+Hey+chemist&source=bl&ots=4pEbvdU3aK&sig=ACfU3U21zSbi25sdsVjAfrVrh2TeKxU2GA&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiHx-_BtuboAhVM4YUKHSkaBeEQ6AEwAHoECAwQMg#v=onepage&q=Margaret%20Hey%20chemist&f=false

Piñar, G., Tafer, H., Sterflinger, K., & Pinzari, F. (2015). Amid the Possible Causes of a Very Famous Foxing: molecular and Microscopic Insight into Leonardo da Vinci' s Self-Portrait, pp 849-859. Recuperado de <https://sfamjournals-onlinelibrary-wiley-com.sire.ub.edu/doi/full/10.1111/1758-2229.12313>

Prestowitz, B., Theodorakopoulos, CH., & F, J. (2016). Tip: A Preliminary Investigation into the Use of Diethylenetriaminepentaacetic Acid and Ethylenediaminetetraacetic Acid to Treat Iron Induced Foxing in Paper Objects. Recuperado de http://nrl.northumbria.ac.uk/25933/1/Prestowitz_BPGA%20Vol%2035.pdf

Peters, D. 2000. An alternative to foxing? Oxidative degradation as a cause of cellulosic discolouration. *Papier Restaurierung*, 1, pp. 55–60. Recuperado de https://cool.culturalheritage.org/iada/pr00jb_k.pdf

Schalkx, H. Iedema, P. Reissland, B & Van Velzen, B. (2011). Aqueous Treatment of Water-Sensitive Paper Objects Capillary Unit, Blotter Wash or Paraprint Wash?. *Journal of Paper Conservation* 12, pp. 11-20. Recuperado de <file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/Aqueous%20treatment%20of%20water-sensitive%20paper%20objects%E2%80%9D.%20Journal%20of%20Paper%20Conservation.pdf>

Sequeira, S., Paiva, H., Mesquita, N., Portugal, A., Filomena, M & Macedo, M.F. (2019). Fungal stains on paper: is what you see what you get?. Recuperado el febrero de 2020.

- Departamento de Conservação e Restauro, Universidad de NOVA de Lisboa, pp. 2829-516. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/329005659_Fungal_stains_on_paper_is_what_you_see_what_you_get
- Sequeira, S., Cabrita, E.J., & Macedo, M.F. (2012) Antifungals on paper conservation: an overview. *Intertanional Biodeterioration & Biodegradation*, 74:67–86. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512001904?via%3Dihub>
- Sequeira, S., Phillips, J., Cabrita, M.F & Macedo, M.F. (2017). Antifungal treatment of paper with calcium propionate and parabens: Short-term and long-term effects. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 120, pp 203-215. Recuperado de [https://www-sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830517303499?via%3Dihub#bib37](https://www.sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830517303499?via%3Dihub#bib37)
- Smith, M. Jones, N. L, S. Peck, M. (1983). Pressure-Sensitive Tape and Techniques for its Removal from paper. *The Book and Paper Group Annual*, vol.2. Recuperado de <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v02/bp02-13.html>
- Szulc, J., Otlewska, A., Ruman, T., Kubiak, K., Karbowska, J., Kozielec, J., & Gutarowska, B. (2018). Analysis of paper foxing by newly available omics techniques. *International Biodeterioration Biodegradation*, 132, pp157-165. Recuperado de <https://www-sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830517313264?via%3Dihub>
- Szczepanowska, H.M., & Moomaw, W. R. (1994). Laser Stain Removal of FungusInduced Stains from Paper. *Journal of the American Institute for Conservation*. Recuperado de <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/019713694806066437>
- Zervos, S., & Alexopoulou, I. (2015). Paper conservation methods: a literature review. *Paper review*. Recuperado de <https://search-proquest-com.sire.ub.edu/docview/2259937084?accountid=15293>
- Sarantopoulou, E., Samardzija, B., Kobe, S., Kollia, Z., & Cefalas., A.C. (2003). Removing foxing stains from old paper at 157 nm. *Applied Surface science*, 208-209, pp. 311-316.

- Recuperado de
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S016943320201379X>
- Tacón, J. (2009). La restauración en libros y documentos. Técnicas de intervención, pp. 1-296. Madrid: S.L. Ollero y Ramos. ISBN: 9788478952571.
- Vergara, J. (2002). Conservación y restauración de material cultural en archivos y bibliotecas. Rescuperado de
<http://www.ceice.gva.es/documents/161634402/163458784/BVcons.rest.mat.cult.pdf/9cd9270d-e4ec-4a28-be54-85d87e5f5b5e>
- Wolbers, R., & Plann, A. (s.f). Silicone solvents in paper conservation: Benchtop experiments. Pp. 1-10. Recuperado de
<file:///C:/Users/mynam/Pictures/Fijaci%C3%B3n/SILICONE%20SOLVENTS%20IN%20PA PER%20CONSERVATION.pdf>
- Xingtang, L., Lizhen, Z., Shirong, L., Xiaoyu, F., Shukun, S., & Daodao, H. (2017). Electrochemical removal of stains from paper cultural relics based on the electrode system of conductive composite hydrogel and PbO₂. *Scientific Reports*, 1-12. Recuperado de
https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5562847/pdf/41598_2017_Article_8907.pdf
- Zaki Shaban, N et al. (2016). Experimental study on the cleaning of foxing spots on the old paper manuscripts using natural products. *International journal of conservation science*, 7, pp. 1023-1030. Recuperado de <http://www.ijcs.uaic.ro/public/IJCS-16-53-Shaban.pdf>
- Zotti, M., Ferroni, A., & Calvini, P. (2011). Mycological and FTIR analysis of biotic foxing on paper substrates. *International Biodeterioration*, 65(4), pp. 569-578. Recuperado de
<https://www-sciencedirect-com.sire.ub.edu/science/article/pii/S0964830510001101?via%3Dihub>