

Los adhesivos empleados en el entelado de carteles modernos. Uso de la Espectrometría de Masas de Ionización/Desorción por Láser asistida por Matriz y analizador de Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF-MS) para la identificación de éteres de celulosa.

Ruiz, C.¹, Campo, G.¹, Fernandez, I.²

¹ Sección de Conservación-Restauración. Facultad de Bellas Artes. Universidad de Barcelona.

² Unidad de Espectrometría de Masas de Caracterización Molecular. Centros Científicos y Tecnológicos de la Universidad de Barcelona (CCiTUB).

(Autor responsable: cruiz@ub.edu)

Introducción

La colección de carteles modernos del Museu Nacional d'Art de Catalunya (MNAC) cuenta con 900 obras entre las que se encuentran representados los autores más significativos del cartel europeo y americano en torno a 1900. La colección está formada por carteles modernistas procedentes de las colecciones privadas de Lluís Plandiura y Alexandre de Riquer. Éstas fueron adquiridas en 1903 y 1921 respectivamente por la *Junta Municipal de Museus y Belles arts*, organismo en aquel momento responsable del patrimonio municipal, y conservadas primero en la sede del Museu D'Art Modern y desde el año 2000 en el Museu Nacional d'Art de Catalunya.

A lo largo de la década de 1980 se llevó a cabo una intervención de entelado en aproximadamente la mitad de este fondo de carteles. El entelado de obras de papel ha sido una práctica muy recurrente en la conservación de material gráfico-documental. La intervención consiste en adherir una tela como soporte secundario. A pesar de que la intervención en la colección de carteles del MNAC se prolongó varios años, los entelados parecen haber sido realizados por los mismos restauradores empleando los mismos materiales y técnicas. La única referencia escrita relativa al entelado de esta colección describe el uso de "tylose" y "adhesivo plástico" en el cartel 000453C [1]. Este dato coincide con la información bibliográfica, según la cual durante los años 80 las mezclas de dispersiones a base de acetato de polivinilo (PVAc) y de éteres de celulosa fueron aplicadas en el entelado de carteles [2], [3] así como en la conservación-restauración de libros y documentos [4]. Sin embargo, la escasa documentación no aporta datos específicos sobre los materiales empleados en los entelados.

El objetivo de este estudio es la caracterización de los adhesivos empleados en la intervención de entelado de la colección de carteles del MNAC para poder evaluar el estado de conservación de las obras y tomar las medidas necesarias que aseguren la estabilidad de la colección así como su permanencia en el futuro.

Habitualmente para detectar la presencia de PVAc en obras de arte se realizan análisis mediante Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier (FTIR) [5]. La caracterización de éteres de celulosa se ha realizado anteriormente mediante varios análisis como por ejemplo la Espectroscopía de Infrarrojo Cercano (NIR) [6], FTIR [7], [8] o la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) [9]. Sin embargo, la identificación de la presencia de éteres de celulosa mediante FTIR es difícil cuando estos adhesivos se encuentran sobre soporte celulósico por la similitud de la respuesta de la celulosa y los éteres de celulosa. Otros autores también han señalado los problemas para diferenciar mediante análisis de FTIR los diversos éteres de celulosa que se han empleado en la conservación-restauración de patrimonio [7].

En este estudio se propone la Espectrometría de Masas de Ionización/Desorción por Láser asistida por Matriz y analizador de Tiempo de Vuelo (MALDI-TOF-MS) como técnica para la identificación de los éteres de celulosa empleados en el entelado de carteles.

Metodología

El estudio se ha llevado a cabo sobre muestras del soporte de papel de los carteles así como de muestras de la tela que se adhirió a los carteles en las intervenciones de entelado. Para contar con patrones de comparación también se han analizado telas y diversos adhesivos habitualmente empleados en la época en que se realizaron los entelados y en intervenciones de obra gráfica. A continuación se describen las características de las muestras empleadas en este estudio:

A. Muestras de papel del reverso de nueve carteles entelados.

- B. Telas extraídas, durante el proceso de desentelado³, de carteles de la colección del MNAC.
- C. Adhesivos habitualmente empleados en las intervenciones de entelado de material gráfico: Rayt® Cola Blanca Calidad Extra⁴, Alcasit®N⁵, Tylose®MH300⁶, Cellulose Gum® CMC7MF⁷, Methocel®A4C⁸ y Klucel®G⁹.
- D. Tela de algodón de composición, características y estructura muy similar a la que se empleó en el entelado de la colección de carteles del MNAC. La tela utilizada como patrón en este estudio fue adquirida en el mismo establecimiento en que los conservadores-restauradores compraron las telas para realizar los entelados. Tal como se hacía antes de proceder al entelado, se desaprestaron las telas por medio de baños de agua destilada durante 48h.

En este estudio se realizaron análisis de FTIR en las muestras A, B y C por Transmisión con un microscopio IR-Plan Spectra Tech acoplado a un espectrómetro Fourier Bonem MB-120 y un rango de trabajo de 700 a 5000cm⁻¹ con una resolución máxima de 1cm⁻¹.

Los análisis de MALDI-TOF-MS se llevaron a cabo en las muestras B, C (adhesivos Alcasit®N, Tylose®MH300 y Methocel®A4C) y D. Los análisis de MALDI-TOF-MS se realizaron con un espectrómetro Voyager-DE-RP (Applied Biosystems) y una fuente de láser de nitrógeno ($\lambda=337\text{nm}$) con un pulso de 3ns [10]. En estos análisis 1 μl de solución DHB (2,5-ácido dihidroxibenzoico) se añadió a 1 μl de la solución *del producto* (10mg/ml H₂O); 1 μl de la mezcla resultante se *depositó* en una placa de MALDI para su evaporación antes del análisis. Para realizar los análisis de las muestras B fue necesario extraer el adhesivo del soporte celulósico y su despolimerización mediante inmersión de 0,25cm² de tela en 0.5ml de agua 2M TFA durante 1h de exposición a la acción de ultrasonidos (temperatura del baño: 70°C).

Resultados y discusión

Los análisis de FTIR realizados en las muestras A revelan la presencia de PVAc en todos los carteles entelados analizados (ver ejemplo en fig.1). Los resultados de los análisis de FTIR en las muestras B confirman la presencia de este adhesivo (ver fig.2). Estos espectros se compararon con los análisis de FTIR del adhesivo Rayt® Cola Blanca Calidad Extra (Muestras C). Como se observa, los tres espectros son similares y demuestran la presencia de PVAc.



Fig.1. Espectro FTIR del cartel 000429C.



Fig.2. Espectro FTIR Tela 7.



Fig.3. Espectro adhesivo Rayt®.

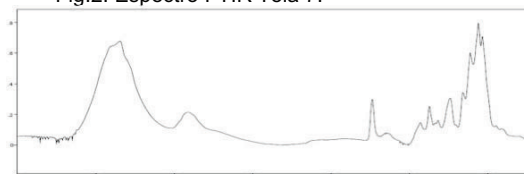


Fig.4. Espectro FTIR del cartel 000429C.

Con el fin de detectar la presencia de éteres de celulosa en los carteles entelados se realizaron análisis de FTIR en otras zonas de las muestras A (ver fig.4) y de las muestras B insertando directamente fibras de telas bajo el microscopio (ver fig.5) y también analizando el residuo acuoso procedente de estas telas (ver fig.6). Las interferencias del sustrato celulósico además de algunas bandas del PVAc no permitieron la identificación de adhesivos a base de celulosa en estas muestras. Estos resultados se compararon con espectros FTIR procedentes de los materiales empleados como patrones de comparación (ver fig. 7 y 8). Como se puede observar, la respuesta de los adhesivos y de la tela es bastante similar por el carácter

³ El museo cedió nueve telas que habían sido extraídas durante el proceso de desentelado de algunos carteles de la colección. En estas telas se observan, a simple vista, residuos del adhesivo empleado en el entelado.

⁴ En la década de los 80 se empleó comúnmente el adhesivo Rayt® Cola Blanca Calidad Extra, una dispersión a base de PVAc que todavía se produce por la misma compañía, laboratorios Rayt.

⁵ Alcasit®, un éter de celulosa manufacturado por Decotric GmbH y distribuido entonces y actualmente en Barcelona por la compañía ALP Pinturas. El producto se comercializa en forma de polvo preparado para hidratar en agua. Los conservadores-restauradores solían prepararlo al 3% w/v y una vez en estado gel, lo mezclaban a mano en partes iguales con el adhesivo Rayt® Cola Blanca Calidad Extra con el fin de mejorar las propiedades de ambos.

⁶ Metilhidroxietil celulosa (MHEC) fabricada por Shin Etsu de viscosidad 300cps en solución acuosa al 2%.

⁷ Carboximetilcelulosa sódica (CMC) fabricada por Ashland de viscosidad 600cps en solución acuosa al 2%.

⁸ Metilcelulosa (MC) fabricada por Dow Chemical de viscosidad 400cps en solución acuosa al 2%.

⁹ Hidroxipropil celulosa (HPC) fabricada por Ashland de viscosidad 270cps en solución acuosa al 2%.

celulósico de ambos, lo cual complica todavía más la identificación de la presencia de adhesivo celulósico en los carteles entelados mediante análisis de FTIR. La técnica de MALDI-TOF-MS usada en los análisis de polímeros -entre ellos éteres de celulosa [10], [11], [12] - fue la alternativa elegida para la caracterización de la composición de las celulosas en nuestras muestras.

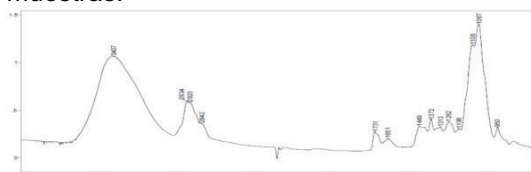


Fig.5. Espectro FTIR de la Tela 4.



Fig.6. Espectro FTIR (residuo tela 7).



Fig.7. Espectro FTIR del adhesivo Alcasit®N.



Fig.8. Espectro FTIR de tela desapestada.

Los análisis de MALDI-TOF-MS confirman la presencia de metilhidroxietil celulosa en los carteles entelados (ver fig. 9). Como se puede observar, el espectro del extracto acuoso extraído de la tela 7 (muestra del grupo B) tiene unas características muy similares a los espectros de Tylose®MH300 y Alcasit®N (muestras del grupo C). En los tres se identifican grupos de señales correspondientes a diferentes unidades de glucosa en los cuales se aprecian señales con diferencias de m/z de: 14Da, 28Da. y 44Da que se corresponden con las fragmentaciones de los grupos metil, etil y hidroxietil respectivamente que son los grupos presentes como sustituyentes en la metilhidroxietil celulosa. A su vez, los espectros de Cellulose Gum® CMC7MF, Methocel®A4C y Klucel®G (ver fig.10) son distintos de los espectros anteriores y también entre sí ya que los grupos de sustitución presentes en estos compuestos son distintos. En el caso de Cellulose Gum®CMC7MF se observan diferencias de masa/carga de 58 Da; en el espectro de Methocel®A4C sólo se encuentran diferencias de 14 Da, y en el espectro de Klucel®G las diferencias son de 59Da.

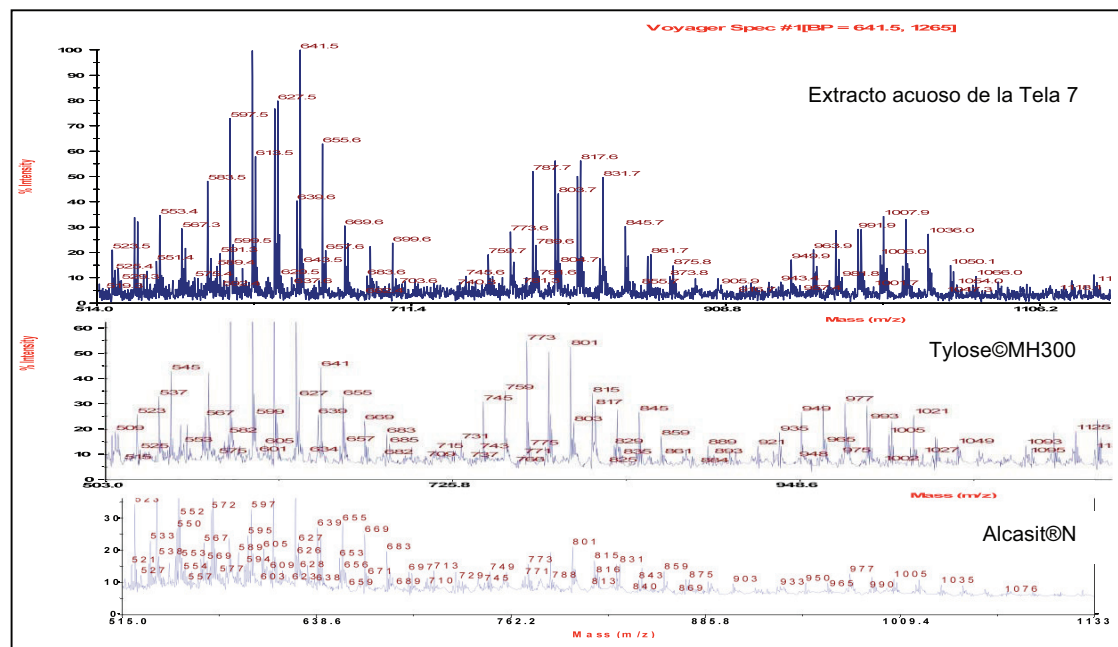


Figura 9. Resultados obtenidos con MALDI-TOF-MS del extracto acuoso de la Tela 7 y de los adhesivos Tylose®MH300 y Alcasit®N.

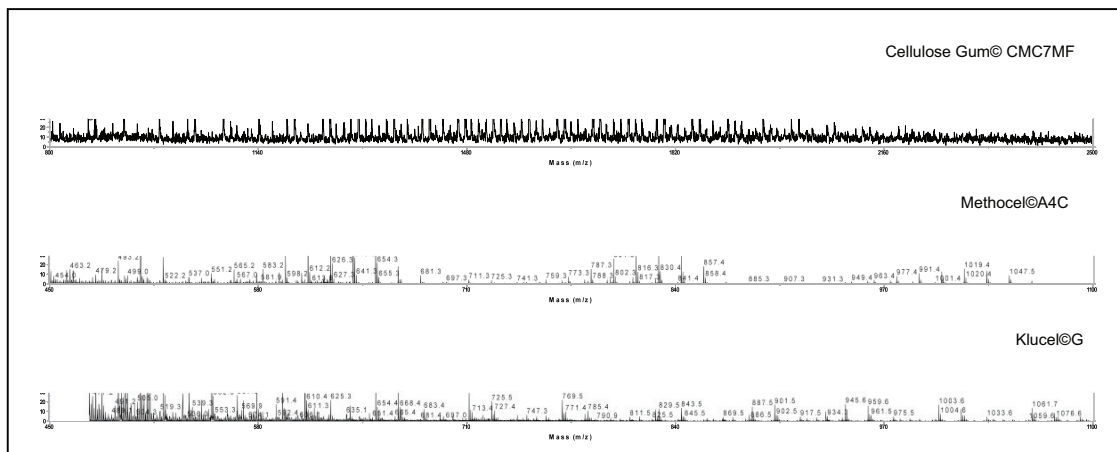


Figura 10. Resultados de MALDI-TOF-MS de los adhesivos Cellulose Gum@CMC7MF, Methocel@A4C y Klucel@G.

Conclusiones

En este estudio se ha identificado la presencia de PVAc y metilhidroxietil celulosa en el adhesivo empleado en el entelado de los carteles de la colección del MNAC. Los resultados obtenidos muestran que las formulaciones actuales de Rayt® Cola Blanca Calidad Extra y la del adhesivo Alcasit®N contienen como componentes principales el PVAc y una metilhidroxietil celulosa respectivamente. Estos resultados apoyan la hipótesis de los conservadores-restauradores, según la cual los carteles habrían sido entelados con una mezcla de estos dos productos. Asimismo, en este estudio se ha aplicado la técnica MALDI-TOF-MS para la caracterización de metilhidroxietil celulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, adhesivos comúnmente usados en las intervenciones de conservación-restauración de material gráfico. Esta técnica permite identificar estos compuestos incluso cuando se encuentran aplicados sobre soporte celulósico.

Bibliografía

1. Barcelona restaura. Barcelona, Ajuntament de Barcelona, 1980.
2. ICCRB Dirección General de Bellas Artes y archivos: Catálogo de obras restauradas. 1982-86. Madrid: Ministerio de cultura, 1987.
3. Vergara Peris, José: Conservación y restauración de material cultural en archivos y bibliotecas, Valencia : Generalitat Valenciana, 2002.
4. Balloffet, Nelly: Emergency planning and recovery techniques New York: Elmsford, 1999.
5. Learner, Tom: "The analysis of synthetic resins found in twentieth century paint media", en Wright, Margot M.; Townsend, Joyce: Resins ancient and modern, Edinburgh: Scottish Society for Conservation & Restoration, 1995, pp. 76-84.
6. Krämer, K.; Ebel, S. "Application of NIR reflectance spectroscopy for the identification of pharmaceutical excipients" *Analytica Chimica Acta* 420 (2000) 155-161.
7. Feller, R.; Wilt, M: Evaluation of Cellulose Ethers for conservation, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1990.
8. Bonet, M.; Muñoz-Viñas, S.; Cases, F. "A note on the reversibility of cellulose ethers. Detection of artwork surfaces using modified FTIR", *Restaurator: International Journal for the Preservation of Library and Archival Material* 28 (2007) 29-38.
9. Kunze, J., Ebert, A., Fink, H. P. "Characterization of cellulose and cellulose ethers by means of ¹³C NMR spectroscopy", *Cellulose chemistry and technology* 34 (2000) 21-34.
10. Momcilovic, D. et al. "Sample preparation effects in matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry of partially depolymerised methyl cellulose", *Rapid communications in mass spectrometry* 17 (2003) 1116-1124.
11. Momcilovic, D. et al. "Sample preparation effects in matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry of partially depolymerised carboxymethyl cellulose", *Rapid communications in mass spectrometry* 17 (2003) 1107-1115.
12. Richardson, S. et al. "Analytical Approaches to Improved Characterization of Substitution in Hydroxypropyl Cellulose", *Anal. Chem.*, 75 (2003) 6077–6083.