

Ge-conservación
Conservação | Conservation

Más allá del pH: la conductividad como herramienta clave en la limpieza acuosa del papel

Amparo Escolano Mena

Resumen: La limpieza acuosa es uno de los tratamientos más habituales en la conservación del papel: busca eliminar los productos de degradación, neutralizar la acidez y estabilizar el soporte. Tradicionalmente ha sido abordado como una cuestión de pH, pero es, ante todo, un proceso iónico dinámico. La conductividad, el parámetro que permite seguir en tiempo real el intercambio de iones entre el papel y la solución, ha sido la gran olvidada: la mayoría de los enfoques preparan disoluciones a distintas concentraciones sin ajustar dinámicamente la conductividad durante el proceso ni adaptarla a las características de cada obra.

Este artículo presenta una metodología de tratamiento acuoso basada en el control conjunto del pH y la conductividad, desarrollada por Richard Wolbers y difundida en cursos impartidos entre 2016 y 2018. Constituye su primera formulación escrita y sistemática, revisada y aprobada por el propio Wolbers, y profundiza en los fundamentos físico-químicos de una primera aproximación divulgativa anterior (Escolano, Watkins y Newell 2021). Tres casos prácticos (tratados con láminas de agarosa, gel rígido de agarosa localizado y lavado por sifonado) ilustran cómo el ajuste individualizado de la conductividad busca un lavado más preciso, seguro y reproducible.

Palabras clave: conductividad, pH, intercambio iónico, fuerza iónica, limpieza acuosa del papel, geles rígidos

Beyond pH: Conductivity as a Key Tool in Aqueous Paper Cleaning

Abstract: Washing is one of the most common treatments in paper conservation: it aims to remove degradation products, neutralize acidity, and stabilize the support. It has traditionally been approached as a question of pH, yet it is, above all, a dynamic ionic process. Conductivity, the parameter that makes it possible to follow the exchange of ions between paper and solution in real time, has nonetheless been largely overlooked: most approaches prepare solutions at varying concentrations without dynamically adjusting conductivity during treatment or tailoring it to each object.

This article presents an aqueous cleaning methodology for works on paper based on the combined control of pH and conductivity, developed by Richard Wolbers and taught in courses between 2016 and 2018. It constitutes the first written, systematic account of the method, reviewed and approved by Wolbers himself, and expands on the physico-chemical foundations of an earlier introductory text by the author (Escolano, Watkins, and Newell 2021). Three case studies (treated with agarose sheets, localized gel, and siphon washing) illustrate how individualized conductivity adjustment aims at more precise, safer, and more reproducible washing.

Keywords: conductivity, pH, ionic exchange, ionic strength, paper washing, rigid gels

Para além do pH: a condutividade como ferramenta-chave na limpeza aquosa do papel

Resumo: A limpeza aquosa é um dos tratamentos mais comuns na conservação do papel: procura remover produtos de degradação, neutralizar a acidez e estabilizar o suporte. Tradicionalmente, tem sido abordada sobretudo como uma questão de pH, mas trata-se, antes de mais, de um processo iónico dinâmico. A condutividade, parâmetro que permite acompanhar em tempo real a troca de iões entre o papel e a solução, tem sido largamente negligenciada: a maioria das abordagens prepara soluções com diferentes concentrações, sem ajustar dinamicamente a condutividade ao longo do processo nem adaptá-la às características específicas de cada obra.

Este artigo apresenta uma metodologia de tratamento aquoso baseada no controlo conjunto do pH e da condutividade, desenvolvida por Richard Wolbers e divulgada em cursos ministrados entre 2016 e 2018. Constitui a sua primeira formulação escrita e sistematizada, revista e aprovada pelo próprio Wolbers, aprofundando os fundamentos físico-químicos de uma primeira abordagem de divulgação anteriormente publicada (Escolano, Watkins e Newell, 2021). Três casos práticos, tratados com folhas de agarose, gel rígido de agarose aplicado localmente e lavagem por sifonagem, ilustram de que modo o ajuste individualizado da condutividade procura tornar a lavagem mais precisa, segura e reprodutível.

Palavras-chave: condutividade, pH, troca iónica, força iónica, limpeza aquosa do papel, géis rígidos

Introducción

Los tratamientos acuosos ocupan un lugar importante en la conservación de manuscritos, mapas, grabados, estampas y obras de arte sobre papel. Su finalidad es eliminar los productos de degradación ácidos y solubles, reducir el amarilleamiento y restablecer la estabilidad química y mecánica del soporte (Hey 1979). Que el papel libera estos productos durante la inmersión es un hecho claramente documentado: ya en los baños alcalinos tradicionales se observa, en pocos minutos, la salida de sustancias coloreadas procedentes de la descomposición de las fibras papeleras (Lienardy y van Damme 1990).

Sin embargo, la limpieza acuosa no es un proceso pasivo. Mientras se desarrolla, numerosos iones se desplazan en ambas direcciones entre el papel y la solución que lo rodea, no solo entre la red de fibras sino también en las propias paredes celulares de cada fibra (Hughes y Sullivan 2016). Este intercambio iónico, y no la simple presencia del agua, es lo que determina en buena medida el resultado del tratamiento. Su eficacia depende de la interacción entre la solución y la química interna del papel, en la que intervienen la composición y el estado de degradación de las fibras, el tipo y la concentración de los productos de degradación solubles, la presencia de aprestos y cargas en el propio papel, los posibles residuos de intervenciones anteriores, y la fuerza iónica de la solución empleada.

La mayoría de los protocolos tradicionales tienen en cuenta el pH al preparar las soluciones, pero no el intercambio dinámico de iones entre el papel y el baño. La conductividad, el parámetro que permite seguir ese intercambio en tiempo real, ha sido, hasta hace poco, la gran olvidada. Es revelador que la obra de referencia sobre la relación entre el papel y el agua (Banik y Brückle 2018) trate con detalle el hinchamiento, la difusión o la presión osmótica, pero apenas mencione la conductividad: su empleo como herramienta de control es una aportación reciente.

Este artículo presenta una metodología de tratamiento acuoso basada en el control conjunto del pH y la conductividad. Una primera aproximación divulgativa a este sistema se publicó en coautoría (Escolano, Watkins y Newell 2021), a partir de una conferencia del ciclo en línea Papeles en el Balcón impartida por la autora; el presente trabajo profundiza en sus fundamentos físico-químicos y, sobre todo, lo ilustra con tres casos prácticos que no figuraban en aquella. El método, denominado Paper Cleaning Protocol (en adelante, el protocolo), fue desarrollado por Richard Wolbers y difundido en una serie de cursos impartidos entre 2016 y 2018. Wolbers no ha publicado una descripción escrita del mismo; esta es, por tanto, su primera formulación sistemática, leída y aprobada por su autor (Wolbers, comunicación personal). A lo largo del texto se distinguen tres planos: la química publicada que sustenta los principios generales, el protocolo tal como Wolbers lo transmitió en sus talleres, y la experiencia propia de la autora en su aplicación. El propósito de este trabajo es, ante todo, divulgativo: dejar constancia escrita de un método desarrollado por Richard Wolbers, difundido solo en unos pocos cursos y nunca publicado, y ponerlo a disposición de la comunidad de conservadores con la autorización de su autor, para que pueda aplicarse, estudiarse y perfeccionarse.

Antecedentes: la conductividad como herramienta en la restauración

A lo largo de las dos últimas décadas, la restauración ha evolucionado hacia tratamientos de limpieza adaptados a cada objeto, impulsada por la búsqueda de un mayor control, tanto físico como químico. Esta evolución arranca con el trabajo de Richard Wolbers, pionero en el empleo de soluciones acuosas ajustadas en pH y conductividad para intervenir químicamente sobre las superficies, combinadas con geles que permiten una aplicación controlada (Hughes y Sullivan 2016). Wolbers demuestra que al modificar la fase acuosa mediante el ajuste del pH, la conductividad y la fuerza iónica, es posible controlar con precisión el grado de hinchamiento, la difusión y la interacción de la solución con el material tratado (Wolbers 2003).

Sobre esa base, Chris Stavroudis sistematizó el enfoque de Wolbers en el Modular Cleaning Program (MCP), que diseñó en 2005 (Stavroudis, comunicación personal): una herramienta que ordena estos principios en un sistema estructurado y de fácil aplicación para la limpieza de superficies pictóricas. El MCP permite formular soluciones de limpieza a la medida de cada caso, ajustando el pH y la conductividad e incorporando tensioactivos y agentes quelantes; el control de las especies iónicas presentes en la solución se consigue, precisamente, fijando su pH (Stavroudis 2015).

Este enfoque se concretó en el coloquio Cleaning of Acrylic Painted Surfaces (CAPS), celebrado en 2009 en el J. Paul Getty Museum, del que surgió un sistema de limpieza acuosa basado en el control del pH y la conductividad para diseñar soluciones personalizadas (Wolbers *et al.* 2013; Stavroudis et al. 2013); en ese proceso, la colaboración entre conservadores e industria resultó decisiva para trasladar la investigación a la práctica (Ormsby *et al.* 2016).

Keynan y Hughes (2013) trasladaron la limpieza ajustada en pH y conductividad al ámbito del papel, empleando soluciones de hidróxido de amonio y ácido acético (que forman acetato de amonio, una sal neutra y volátil) en un rango de pH aproximado de 5 a 7,5, con la conductividad ajustada y la medición realizada mediante pastillas de agarosa. Estos trabajos, y los que les siguieron (Dwan y Stavroudis 2020; Hughes y Sullivan 2016), reconocieron que la conductividad es un factor crítico del resultado; sin embargo, su aplicación al papel se apoyaba en rangos de conductividad generales más que en un ajuste preciso a las propiedades de cada obra.

Fue esa necesidad (un método de limpieza acuosa individualizado, ajustado a las características únicas de

cada papel) la que llevó a Wolbers a desarrollar un protocolo específico para el soporte celulósico. Conceptualmente próximo al MCP, fue introducido y depurado a través de una serie de cursos de formación impartidos entre 2016 y 2018. Como ya se ha señalado, Wolbers no publicó una descripción escrita del método; su exposición en este artículo se basa en su enseñanza en esos talleres y en comunicación personal con el autor.

El protocolo se asienta en cuatro pilares:

- la elevada solubilidad de las sales de sodio, que posibilita un intercambio iónico controlado;
- la acción dirigida de una selección de agentes quelantes, que optimiza en la medida de lo posible la eliminación de productos de degradación y manchas;
- un rango de pH predeterminado, que preserva la estabilidad química del papel;
- y ajustes dinámicos de la conductividad a lo largo de los distintos baños, que regulan la migración iónica.

Su rasgo distintivo frente a los enfoques anteriores es, justamente, este último punto: en lugar de trabajar con rangos de conductividad generales, el protocolo ajusta la conductividad de cada baño a la conductividad propia del papel tratado, medida previamente, lo que proporciona al restaurador un mayor control y un tratamiento más seguro y reproducible (Wolbers, comunicación personal).

Fundamentos físico-químicos

Antes de describir el protocolo conviene fijar los conceptos físico-químicos en los que se apoya: primero los mecanismos de degradación sobre los que se actúa y, a continuación, las magnitudes que gobiernan el tratamiento.

— *Degradación de la celulosa*

Los mecanismos de degradación de la celulosa son bien conocidos. Hay dos vías principales:

- La hidrólisis, catalizada por la acidez, rompe las cadenas del polímero y da lugar a fragmentos y productos solubles, como azúcares (glucosa) y ácidos orgánicos, además de los compuestos coloreados responsables del amarilleamiento (Banik y Brückle 2018).

- La oxidación, transforma grupos de la propia celulosa, generando en las cadenas grupos carboxilo, de carácter ácido e inestables en su forma libre (Banik y Brückle 2018; Daniels 1996).

No todos estos productos son directamente solubles: algunos permanecen fijados al papel, unidos a iones metálicos, y solo pueden eliminarse con ayuda de agentes quelantes. Estos secuestran el metal formando un complejo soluble y liberan así el producto retenido (Rivers et al. 2003). Estos tres elementos (los productos de degradación solubles, los que requieren quelación y los grupos carboxilo) reaparecerán a lo largo del artículo, pues son el objeto sobre el que actúan los distintos baños.

La lógica del protocolo se basa en manejar de forma conjunta varias magnitudes que, en la práctica, o bien se confunden o se emplean como sinónimos: la conductividad y la fuerza iónica, la tonicidad, la presión osmótica y la afinidad química. Aunque todas ellas están relacionadas, designan cosas distintas, y entenderlas por separado es condición previa para seguir el razonamiento de los apartados siguientes.

— *Conductividad y fuerza iónica*

La conductividad es la capacidad de una solución para conducir la corriente eléctrica. En una disolución acuosa depende directamente de la concentración y movilidad de los iones presentes: cuando una sal, un ácido o una base se disuelven en agua, se disocian en partículas cargadas que transportan la corriente, de modo que, a mayor concentración de iones, mayor conductividad. El agua pura o desionizada, carente de iones libres, tiene una conductividad muy baja. Esta magnitud se puede medir de forma sencilla y continua con un conductivímetro.

La fuerza iónica es la magnitud que cuantifica la concentración total de iones en una disolución, ponderada por su carga. Es el parámetro termodinámico que regula la interacción de los iones entre sí y con el papel.

Conductividad y fuerza iónica están estrechamente relacionadas por ambas aumentan al añadir electrolitos, pero no son idénticas: dos soluciones de igual conductividad pueden tener fuerzas iónicas algo distintas, según la carga y la movilidad de los iones que las componen. La distinción importa porque, en este sistema, la fuerza iónica es lo que de verdad condiciona el comportamiento del papel, mientras que la conductividad es el indicador medible que utilizamos como aproximación práctica de aquella, y la que permite seguir el tratamiento en tiempo real (Hughes y Sullivan 2016).

En la práctica, aumentar la conductividad de una solución consiste en introducir más iones (añadiendo ácidos, bases, sales, agentes quelantes o sustancias tamponantes). Para disminuirla basta con añadir agua desionizada. Al modificar la fase acuosa de este modo se controla también el grado de hinchamiento, difusión e interacción de la solución con el material tratado (Wolbers 2003).

— *El pH: degradación del papel y ventana de trabajo*

El pH es, junto con la conductividad, el segundo parámetro que el protocolo controla de forma continua.

Su importancia deriva de que la estabilidad de la celulosa depende estrechamente de la acidez del medio.

En condiciones ácidas (pH < 6) se acelera la hidrólisis de la celulosa: las cadenas del polímero se rompen y el papel pierde resistencia. Este fenómeno es especialmente grave en papeles encolados con colofonia y alumbre, donde el sulfato de aluminio residual puede hidrolizarse en presencia de humedad y generar ácido sulfúrico, desencadenando una acidificación progresiva (Banik y Brückle 2018). Lo mismo sucede durante el envejecimiento natural del propio papel, se van generando ácidos que fomentan su degradación (Shahani y Harrison 2002).

En el extremo opuesto, unas condiciones marcadamente alcalinas (pH > 8,5) pueden alterar la química de las fibras, afectar a determinadas tintas y acabados y provocar un hinchamiento excesivo (el hinchamiento de la fibra aumenta con el pH, como se detalla en el siguiete apartado "Tonicidad, ósmosis y estrés osmótico"), en particular en papeles encolados con gelatina o muy degradados. Por ello, el protocolo trabaja dentro de una ventana de pH de entre 6 y 8,5, que neutraliza la acidez sin poner en peligro la estabilidad química ni la integridad mecánica del soporte.

Para mantener el pH dentro de esa ventana se emplean soluciones tamponadas. En este sistema, el ácido cítrico actúa como tampón en el extremo ácido del rango (pH 6) y el ácido bórico en el alcalino (pH 8,5), ajustándose el valor final con hidróxido de sodio. Tanto los tampones como los agentes quelantes se utilizan en su forma de sal sódica, por dos razones: su elevada solubilidad, que se mantiene incluso tras el envejecimiento, y la facilidad de su eliminación posterior. En una disolución, lo que gobierna la proporción de las distintas especies de estos compuestos es el pH: al fijar el pH se determina qué especies iónicas predominan en el baño, un principio que el Modular Cleaning Program ya explotaba para el control de las soluciones de limpieza (Stavroudis 2015).

— *Tonicidad, ósmosis y estrés osmótico*

Tonicidad no es sinónimo de 'conductividad alta'. Es una propiedad relativa: compara la concentración iónica de la solución acuosa con la del papel. Una misma solución puede ser hipertónica frente a un papel e hipotónica frente a otro. Por eso carece de sentido hablar de una solución 'hipertónica' en abstracto sin referirla a la conductividad inicial del soporte.

Tomando como analogía un sistema biológico sencillo, conviene recordar un principio: el agua tiende a desplazarse hacia el lado más concentrado en iones, como si buscara diluirlo (Hughes y Sullivan 2016). Así, frente a una solución hipertónica (más concentrada que el interior de la fibra), el agua sale del papel hacia el baño y este se contrae; frente a una solución hipotónica (menos concentrada que el papel), el agua entra en él y el papel se hincha; y una solución isotónica queda en equilibrio con el papel, sin flujo neto de agua. En resumen, una solución hipertónica no 'extrae sustancias' del papel, sino solo agua; sus iones intrínsecos permanecen dentro. En el caso de una solución hipotónica, ocurre lo contrario: al entrar el agua en el papel, arrastra consigo hacia el baño tanto los productos de degradación solubles como parte de los iones propios de la fibra. El ejemplo extremo es la inmersión en agua destilada o desionizada: al estar casi libre de iones, resulta drásticamente hipotónica respecto al papel. Algunos estudios asocian la inmersión en agua desionizada con la pérdida de iones beneficiosos, de calcio y magnesio, que contribuyen a estabilizar la celulosa (Tang y Jones 1979; Nelson *et al.* 1982). Otras investigaciones posteriores matizaron el alcance de ese efecto, que depende del soporte y de las condiciones del tratamiento (Burgess, Duffy y Tse 1990; Tse 2001). La analogía celular mencionada, nos indica la dirección del flujo, pero el papel es un sistema mucho más complejo que una simple célula: la pared de la fibra se comporta como una membrana semipermeable y entran en juego efectos adicionales, del tipo del equilibrio de Donnan, que la analogía simple no recoge (Hughes y Sullivan 2016). Es por eso que en la práctica no se buscan los extremos, sino una franja de trabajo segura, definida en relación con la conductividad propia del papel. Como regla general, Wolbers propone que las soluciones empleadas no superen más de diez veces la conductividad inicial del soporte (Rivers *et al.* 2003), y que las de enjuague y neutralización no bajen de una décima parte de ese valor (Wolbers, comunicación personal). El fundamento de estos límites está en el comportamiento de la fibra (hinchamiento), que alcanza su máximo cuando se combinan un pH elevado y una conductividad baja (Banik y Brückle 2018; Hughes y Sullivan 2016): más allá de ese rango no se obtiene ninguna ventaja de limpieza y solo se altera innecesariamente la fibra, con riesgo para las marcas de plancha, las texturas y las características superficiales del papel. Se busca cierto grado de hinchamiento, pero no tanto como para abrir y separar las fibras entre sí.

El hinchamiento de la fibra se origina porque los grupos carboxilo de la celulosa, cargados negativamente, atraen hacia la pared celular iones de carga opuesta y, con ellos, agua (Banik y Brückle 2018). Dos factores lo intensifican. Por un lado, un pH elevado aumenta la ionización de esos grupos ácidos: cuanto más alto es el pH, más efectivo resulta el hinchamiento de la fibra (Banik y Brückle 2018). Por otro, una baja fuerza iónica (es decir, una baja conductividad) deja esas cargas negativas expuestas; al aumentar la conductividad de la solución, los iones positivos del baño rodean y neutralizan esas cargas fijas de la fibra, lo que reduce el hinchamiento (efecto Donnan; Hughes y Sullivan 2016).

De ahí que la combinación de un pH elevado con una conductividad baja produzca el hinchamiento máximo y que, a la inversa, una solución de conductividad moderada lo limite.

La ósmosis es el movimiento de agua a través de una membrana semipermeable desde la zona menos concentrada en solutos hacia la más concentrada, en busca del equilibrio.

El agua que entra necesita espacio, por lo tanto, la estructura se hincha y se genera una presión (la presión osmótica) que se opone a esa entrada y forma parte del equilibrio que acaba estableciéndose (Banik y Brückle 2018). Durante la limpieza acuosa y la desacidificación, los iones y las especies moleculares pequeñas atraviesan precisamente la pared celular de las fibras papeleras, que actúa como esa membrana semipermeable (Banik y Brückle 2018; Hughes y Sullivan 2016).

A este comportamiento se puede añadir un matiz importante, el llamado equilibrio de Donnan. Este describe el reparto desigual de iones que se produce cuando, a un lado de una membrana, hay cargas fijas que no pueden difundirse; en este caso, los grupos carboxilo de la celulosa, cargados negativamente. Para mantener la neutralidad eléctrica, la fibra compensa esas cargas fijas reteniendo un exceso de cationes, de modo que la distribución de iones, y con ella el hinchamiento, no depende solo de la concentración de la solución.

El estrés osmótico es la tensión mecánica que sufre la fibra cuando un desequilibrio acusado entre el papel y la solución obliga al agua a entrar o salir con rapidez. Este estrés provoca un hinchamiento o una contracción bruscos que pueden distorsionar o debilitar las fibras.

Es importante no confundir dos transportes distintos que ocurren a la vez: el movimiento del agua (ósmosis) y el de los solutos (difusión). En un baño fuertemente hipotónico, como el de agua destilada, ambos se suman: el agua entra y hace que el papel se hinche, mientras los iones intrínsecos (junto con los productos de degradación) se difunden hacia fuera.

La literatura especializada confirma que los tratamientos acuosos pueden reducir la resistencia mecánica del papel, pero la magnitud de ese efecto depende del tipo de soporte y de las condiciones del tratamiento, y no debe presentarse como un daño molecular inevitable (Moropoulou y Zervos 2003). Lo que sí se puede afirmar es que ajustar la conductividad de los baños a la del papel mantiene el flujo de agua y de iones dentro de límites suaves, minimizando el estrés osmótico y, por lo tanto, el riesgo asociado a éste.

— *Afinidad química*

A diferencia de las magnitudes anteriores, que describen efectos globales de concentración y de flujo, la afinidad química se refiere a la unión preferente entre iones concretos y sitios concretos del sistema. Es un concepto distinto y complementario, y resulta esencial para entender por qué el protocolo emplea unos iones y no otros en cada baño.

En el protocolo hay dos afinidades que resultan determinantes. La primera es la de los agentes quelantes, moléculas que secuestran iones metálicos formando complejos estables y los retiran del sistema; su capacidad depende del pH (Suryawanshi y Bisaria 2005; Burgess 1991). Los quelantes empleados aquí tienen escasa o nula afinidad por el sodio, de modo que se unen preferentemente a los metales asociados a la degradación sin interferir con los iones de sodio que se introducen después (Stavroudis 2015). La segunda es la afinidad de los cationes por la celulosa: el calcio (Ca^{2+}) se une a la celulosa oxidada, en particular a los grupos carboxilo, con más fuerza que el sodio (Na^{+}) (Daniels 1996), hasta el punto de que los quelantes pueden retirar calcio del papel e inhibir su reincorporación si el aclarado posterior no se controla (Pemberton y Melzer 2010). Es precisamente esta diferencia de afinidades, quelante/metal y Ca^{2+} / Na^{+} frente a la celulosa, la que el protocolo explota en su secuencia de baños, como se detalla en el siguiente apartado "El protocolo paso a paso".

El protocolo paso a paso

El objetivo de la limpieza acuosa es eliminar los productos de degradación ácidos, el amarilleamiento, y otros contaminantes preservando la integridad estructural del soporte y evitando la alteración de las tintas, los pigmentos, los aprestos, y la textura superficial. Para ello, el protocolo se articula en una secuencia de baños, cada uno con una función definida (solubilizar los productos de degradación, eliminarlos y estabilizar el papel), precedidos de dos fases preparatorias imprescindibles: la medición de la conductividad inicial y las pruebas de eficacia limpiadora.

Cuando un papel se sumerge en una solución de agua y sales, el soporte y la solución tienden a igualar su concentración iónica, lo que pone en marcha un movimiento de iones en ambos sentidos. Ese intercambio continúa hasta que las conductividades del papel y de la solución se equilibran: el momento en que la conductividad del baño deja de variar indica que el intercambio iónico neto ha cesado y que esa solución ha agotado su función. Esta estabilización es el criterio práctico y medible que el restaurador emplea para decidir cuándo terminar un baño (Wolbers, comunicación personal). La conductividad informa de la concentración global de iones en la solución, de modo que su meseta señala el fin de ese intercambio.

Este hecho no debe leerse como prueba de que toda interacción química haya concluido: en la pared de la fibra, otros procesos más lentos o gobernados por el equilibrio de Donnan pueden seguir su curso (Hughes y Sullivan 2016). Aun teniendo en cuenta esa matización, en la práctica se puede tomar la estabilización de la conductividad como un indicador fiable del punto final de cada baño.

El protocolo emplea, como norma general, tres baños. La duración de cada uno la determina el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio; aunque el conductivímetro ofrece la evaluación más precisa, suele tomarse como referencia una franja de 25 a 30 minutos por baño.

— *Elección del pH de trabajo según el papel y el medio*

El pH de la solución acuosa debe ajustarse a la composición y la sensibilidad del papel y de la técnica artística, pues cada material responde de manera distinta a los cambios de acidez o alcalinidad.

Los manuscritos con tinta ferrogálica, por ejemplo, requieren un pH ligeramente ácido o neutro, habitualmente entre 6,5 y 7,5 para no favorecer la oxidación de los iones de hierro, que aceleraría la corrosión de la tinta y, a su vez, la degradación de las fibras. Esta cautela tiene fundamento químico: la tinta ferrogálica contiene iones de hierro libres y sales como el sulfato de hierro que, en las condiciones propicias, forman ácidos capaces de promover la hidrólisis de la celulosa (Banik y Brückle 2018).

Otros medios son igualmente sensibles. Los basados en colorantes, algunos pigmentos de las técnicas acuosas e incluso ciertas tintas de impresión pueden decolorar o virar al exponerse a soluciones alcalinas (AA. VV., 'BPG Washing' 2024). De forma análoga, los papeles estucados o con acabados en superficie, como los de muchos grabados contemporáneos o las fotografías, pueden sufrir el desprendimiento o la disolución del estucado, con la consiguiente pérdida de integridad superficial, ante una alcalinidad excesiva.

Para acotar estos riesgos, el restaurador debe realizar pruebas puntuales preliminares y mantener la solución acuosa en un rango de pH que elimine eficazmente los productos de degradación preservando, a la vez, la integridad del papel y de los medios (Zervos y Alexopoulou 2015).

— *Medición de la conductividad inicial*

El primer paso es medir la conductividad y el pH iniciales del papel. Estas mediciones van a constituir el perfil de referencia a partir del cual se ajustan todas las soluciones. La medición se realiza de forma localizada mediante pastillas de agarosa formadas con agua destilada que se aplican sobre el soporte y proporcionan lecturas de conductividad y de pH (Stavroudis 2013; Hughes 2017; Hughes y Sullivan 2016). Mantener un entorno iónico equilibrado a partir de esos valores previene el estrés osmótico y reduce el riesgo de dañar el papel.

Para una limpieza general se toman varias lecturas (habitualmente tres) en zonas representativas del soporte, y se promedian, de modo que el valor obtenido refleje el papel "sano" y no una alteración localizada. Por el contrario, cuando el tratamiento va a ser estrictamente local, por ejemplo para eliminar una mancha, la medición se realiza en la zona sobre la que se va a intervenir.

Una única pastilla de agarosa nos sirve para las dos lecturas: primero se apoya sobre los sensores del conductivímetro para medir la conductividad y, a continuación, se traslada al pH-metro, donde añadiendo unas gotas de agua para establecer el contacto entre los tres sensores del electrodo, medimos el pH.

A partir de dichas mediciones se aplican los límites ya enunciados en el apartado 3.4: las soluciones acuosas no deben superar unas diez veces la conductividad inicial del papel (Rivers et al. 2003), y las de enjuague y neutralización no deben descender por debajo de una décima parte de ese valor (Wolbers, comunicación personal). Como ya se dijo, rebasar esos márgenes no aporta ventaja de limpieza alguna y solo somete a la fibra a un estrés innecesario.

— *Pruebas de eficacia limpiadora*

Determinado el perfil del papel, se ensaya la eficacia de las distintas soluciones. El protocolo propone seis, formuladas a partir de tres agentes quelantes, ácido cítrico, DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético) y EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), cada una preparada a dos valores de pH, 6,0 y 8,5, para cubrir distintas necesidades. El ácido cítrico actúa como tampón a pH 6,0 y el ácido bórico a pH 8,5; el ajuste final se realiza con hidróxido de sodio 1 M. Para estos ensayos, todas las soluciones se llevan a una misma conductividad de 2500 µS, un valor de referencia que permite comparar su eficacia, gelificadas con agarosa en forma de pastillas (Stavroudis 2018).

Solución	Composición (en 100 mL de H_2O)	pH	Conductividad
A	0,5 g ácido cítrico	6,0	2500 µS
B	0,5 g ácido cítrico + 0,5 g ácido bórico	8,5	2500 µS
C	0,5 g ácido cítrico + 0,5 g DTPA	6,0	2500 µS
D	0,5 g ácido bórico + 0,5 g DTPA	8,5	2500 µS
E	0,5 g ácido cítrico + 0,5 g EDTA	6,0	2500 µS
F	0,5 g ácido bórico + 0,5 g EDTA	8,5	2500 µS

Tabla 1.- Soluciones del protocolo para las pruebas iniciales de eficacia limpiadora.

En todas, el pH se ajusta con NaOH 1 M y la conductividad con agua destilada.

Las pastillas se aplican sobre una zona discreta del papel durante unos quince minutos, el tiempo necesario para la ecualización iónica con el soporte, cubiertas con una placa de Petri o similar para que la evaporación no limite el intercambio. Tras retirarlas, se deja secar el papel, y se valora el resultado de cada solución. Las soluciones acuosas definitivas se prepararán después a la conductividad propia de cada papel, según las mediciones obtenidas, y no a los 2500 µS de la prueba.

Las pruebas de eficacia se realizan, por lo general, con las seis soluciones a la vez, y se elige la que mejor resultado ofrece. Cuando varias resultan igual de eficaces, o cuando se sospecha que un quelante fuerte podría suponer un riesgo para las tintas o los medios pictóricos, se opta por el quelante más suave, y a igualdad de resultado escogeremos siempre la intervención menos agresiva.

El tratamiento de una mancha aislada sigue una lógica distinta. Al actuar sobre una zona muy reducida, no hay espacio material para ensayar las seis soluciones, por lo tanto, se van probando en orden de menor a mayor agresividad (ácido cítrico, DTPA, EDTA) y se trabaja con la primera que actúa: si la mancha cede, no tiene sentido insistir con un quelante más fuerte.

Los valores de conductividad que aparecen en los casos prácticos de este artículo son ilustrativos y no constituyen una receta. Cada solución se formula ajustándola a la conductividad del papel concreto, medida previamente; trasladar estas cifras a otra obra contradice el fundamento del método: la conductividad se razona en cada caso, no se copia.

— Baño de limpieza

El primer baño [Figura 1] consiste en una solución tamponada, ajustada en pH y conductividad y provista de agentes quelantes. Su función es solubilizar los productos de degradación minimizando el estrés osmótico sobre las fibras. A medida que las sales y los quelantes penetran en el papel y atrapan esos productos, la conductividad del papel aumenta mientras la del baño disminuye; cuando ambas se igualan, la solución ha terminado de cumplir su función y el papel está listo para el enjuague.

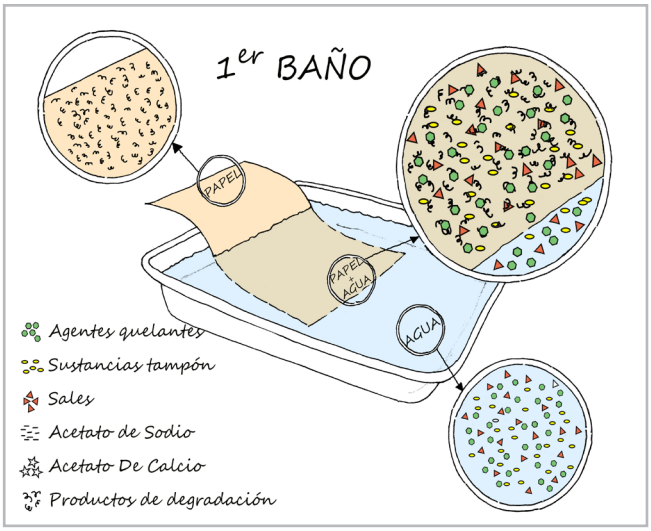


Figura 1.- El primer baño

— Baño de enjuague

El objetivo del enjuague [Figura 2] es extraer los productos de degradación solubilizados en el primer baño, junto con los quelantes y sales residuales, que deben eliminarse por completo para evitar efectos nocivos a largo plazo. Un enjuague con agua desionizada, que al estar libre de iones resulta drásticamente hipotónica respecto al papel, arrastraría no solo los productos de degradación, sino también las sustancias propias del papel (apartado "Tonicidad, ósmosis y estrés osmótico"); por eso el enjuague no se hace con agua pura, sino añadiendo acetato de sodio en cantidad suficiente para alcanzar la conductividad deseada.

El acetato de sodio, al disolverse, se disocia en iones sodio (Na^+) y acetato (CH_3COO^-). El acetato es volátil y tiende a evaporarse, mientras que el sodio penetra entre las fibras. La lógica del protocolo (Wolbers, comunicación personal) es que el sodio, al carecer de afinidad por los agentes quelantes (Stavroudis 2015), desplaza los complejos quelados, los productos de degradación ya secuestrados, hacia la solución, de donde se eliminan. Coherente con la química del intercambio iónico, este mecanismo debe entenderse como la hipótesis de trabajo que fundamenta el protocolo.

Para impulsar ese intercambio, el papel, cuya conductividad es ahora muy superior a la original por los residuos del primer baño, se sumerge en una solución de conductividad baja, por debajo de la del primer baño y situada, según el caso, entre aproximadamente la mitad y una décima parte de la conductividad original del papel. Esa diferencia empuja la migración de los residuos desde el papel hacia el agua: la conductividad del papel desciende y la del baño aumenta, y el enjuague concluye cuando esta última se estabiliza. Al contrario de lo que pasa en un enjuague con agua desionizada, fuertemente hipotónico, el acetato de sodio mantiene una fuerza iónica mínima que evita arrastrar en exceso los iones intrínsecos del papel. Ahora bien, el sodio así introducido es un huésped transitorio: por ser un ion monovalente, se une débilmente a los grupos ácidos de la celulosa, lo que favorece un ligero hinchamiento de la fibra (Banik y Brückle 2018). Ese leve hinchamiento abre la estructura de la fibra y facilita la circulación del agua y de los iones, lo que ayuda a arrastrar los residuos hacia el baño. Este, se prolonga lo necesario para que la conductividad se equilibre.

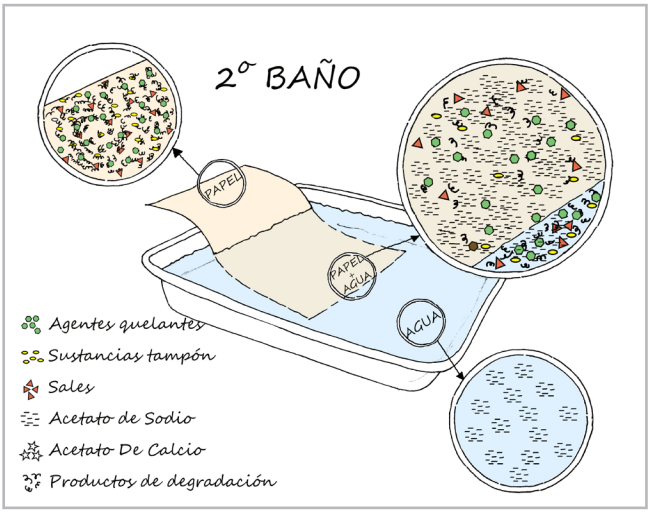


Figura 2.- Durante el enjuague, el papel se sumerge en un baño de baja conductividad, lo que provoca que los productos de degradación, las sales y los quelantes se liberen hacia el agua.

— Baño final de calcio

Aunque el grueso de los productos de degradación se ha eliminado ya durante la limpieza acuosa y el enjuague, el baño final, que se realiza con una solución de acetato de calcio en agua destilada ajustada a la conductividad adecuada [Figura 3], cumple una triple función: termina de arrastrar los residuos que aún puedan quedar sueltos, retira el sodio introducido en el enjuague y aporta calcio al papel. Este último es su cometido principal, y se dirige a los grupos carboxilo de la celulosa oxidada (véase la sección "Degradación de la celulosa"): grupos ácidos, inestables en su forma libre, sobre los que el calcio va a actuar.

En él, los iones sodio y las sales residuales se sustituyen por calcio (Ca^{2+}), que presenta una afinidad por la celulosa mayor que la del sodio; el intercambio iónico favorece así, de forma natural, la fijación del calcio y el desplazamiento del sodio. Al ser un catión divalente, el calcio se une con firmeza a esos grupos carboxilo y cumple varias funciones a la vez: neutraliza la acidez, deposita una reserva alcalina que protege frente a futuras acidificaciones y amarilleamientos, y estabiliza la celulosa oxidada. La penetración del calcio se ve favorecida, además, por el pH del baño (Banik y Brückle 2018). El estudio de Pemberton y Melzer (2010) respalda esta secuencia: demuestra que los quelantes retiran calcio del papel y que un enjuague final adecuado permite reincorporarlo.

La solución de calcio se ajusta a una conductividad similar o ligeramente inferior a la inicial del papel. Al alcanzarse el equilibrio, la conductividad del soporte regresa aproximadamente a su valor de partida: con los productos de degradación eliminados y el calcio restituido, el papel recupera una estabilidad química duradera, reforzada por la reserva alcalina. Esa vuelta a la conductividad inicial es la señal de que el tratamiento ha concluido.

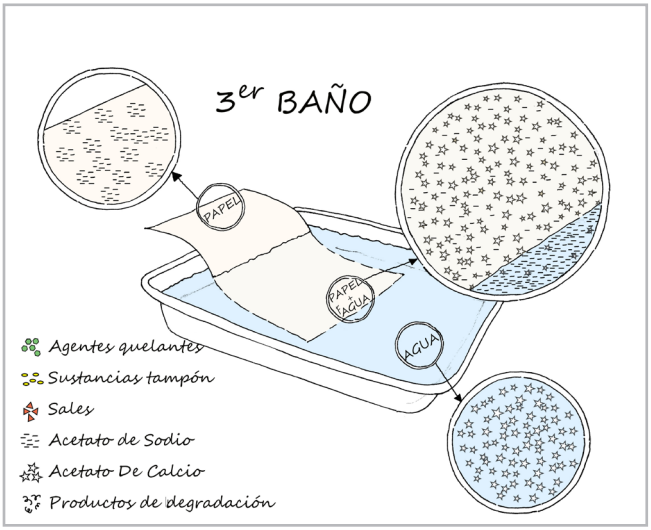


Figura 3.- En el baño final, una solución de calcio, a baja conductividad, elimina las sales de aclarado mientras repone el calcio en el papel, creando una reserva alcalina.

— El intercambio iónico a lo largo del tratamiento

De forma general, el objetivo que persigue el control combinado del pH, la conductividad y el tipo específico de iones en solución es eliminar, del modo más eficiente posible, tanto los productos de degradación como los propios materiales de limpieza introducidos en el papel. La elección de unos iones u otros no es accesoria: una vez fijado el pH, es el tipo de ion y su carga lo que determina qué especies actúan en cada baño y con qué afinidad, un principio que el ajuste de las soluciones de limpieza ya explota (Stavroudis 2015).

En el baño inicial, esa lógica se traduce en solubilizar y arrastrar hacia el agua los productos de degradación de bajo peso molecular: los ácidos orgánicos libres y los compuestos neutros —aldehídos (R–CHO) y cetonas (R–CO–R')— que se forman por oxidación de la celulosa y contribuyen a la coloración del papel durante el envejecimiento (Daniels 1996; Banik y Brückle 2018), así como las sales solubles de esos ácidos orgánicos, en particular las de cationes monovalentes como el sodio (Na^+) o el potasio (K^+). Los productos retenidos por unión a iones metálicos, como el hierro, no se eliminan por simple disolución y requieren la acción de los agentes quelantes ya descrita (Banik y Brückle 2018).

En las etapas de enjuague y neutralización, el objetivo es retirar los productos de degradación que aún permanezcan en el papel junto con los materiales empleados en la limpieza —tampones o sistemas tampón, agentes quelantes e iones monovalentes como el sodio (Na^+) o el potasio (K^+)—, para dejar finalmente un predominio de iones calcio (Ca^{2+}). Al ser divalente, el calcio se combina con los grupos ácidos remanentes, los grupos carboxilo de la celulosa oxidada, formando sales estables; esta unión enlaza entre sí unidades vecinas de celulosa y refuerza la estructura de la fibra, a la vez que deposita una ligera reserva alcalina (Banik y Brückle 2018).

En síntesis, el proceso busca transformar los productos neutros coloreados de la degradación —aldehídos, cetonas y otros grupos carbonílicos (R–CHO, R–CO–R')—, los ácidos libres (R–COOH) y las sales de ácidos orgánicos ($R–COO^- Na^+$, $R–COO^- K^+$, etc.) en complejos cálcicos más estables y estructuralmente beneficiosos, del tipo $R–COO^- Ca^{2+} {}^-OOC–R$, a partir de los grupos ácidos que permanezcan en el papel (Banik y Brückle 2018). Se busca, además, dejar un ligero exceso de calcio que permita el depósito de una reserva alcalina en forma de carbonato cálcico ($CaCO_3$), capaz de neutralizar los ácidos que puedan generarse durante el envejecimiento futuro (Banik y Brückle 2018).

— Coadyuvantes: cuando el tratamiento de limpieza acuoso no basta

Concluido el primer baño, si persisten manchas que la limpieza acuosa no ha resuelto, pueden incorporarse

productos complementarios que actúan de forma selectiva sobre tipos concretos de suciedad o de decoloración. Su uso es siempre auxiliar y subordinado a una evaluación crítica: a diferencia de los baños del protocolo, que buscan restablecer el equilibrio iónico del papel, estos agentes introducen reacciones químicas más enérgicas cuyos beneficios deben sopesarse frente a los riesgos en cada caso.

Las enzimas son catalizadores biológicos de elevada especificidad: cada familia actúa sobre un tipo concreto de sustrato y deja intacto el resto. Las amilasas descomponen los residuos de almidón (por ejemplo, los procedentes de adhesivos de pasta de almidón); las proteasas, como la proteinasa K, hidrolizan las manchas de origen proteico, como las colas animales envejecidas, fragmentándolas en moléculas más pequeñas y solubles (Mazzuca *et al.* 2016); y las lipasas actúan sobre los restos grasos. Esta especificidad las hace especialmente útiles cuando se quiere eliminar un contaminante determinado sin afectar a las fibras ni a los medios. Para una aplicación controlada, las enzimas pueden vehicularse en geles rígidos, como se verá en el apartado "Geles rígidos", lo que limita la difusión y la cantidad de agua introducida en el papel (Mazzuca *et al.* 2016).

Cuando la limpieza acuosa no atenúa una decoloración o un amarilleamiento persistente puede recurrirse al blanqueo, local o general, que elimina el color rompiendo los grupos cromóforos responsables de él (Smuts 2014). Se emplean agentes reductores (como el borohidruro de sodio) u oxidantes (como el peróxido de hidrógeno o el perborato de sodio) según el origen de la alteración. Ahora bien, es uno de los tratamientos más agresivos para el papel y sus riesgos dependen del agente y del estado del soporte, por lo que la decisión de blanquear debe fundamentarse siempre en un diagnóstico previo (Smuts 2014).

En todos los casos, un uso excesivo o inadecuado de enzimas, oxidantes o reductores puede debilitar las fibras y comprometer la integridad del soporte. Cada intervención ha de evaluarse de forma crítica antes de aplicarla, comprobando que el beneficio estético o de legibilidad compensa el riesgo asumido y que la opción elegida se ajusta a las necesidades de conservación a largo plazo de la obra (Smuts 2014). Rige también aquí el criterio que guía las pruebas iniciales de limpieza (apartado "Pruebas de eficacia limpiadora"): proceder de lo más suave a lo más enérgico y detenerse en cuanto el resultado obtenido es aceptable.

Métodos de aplicación

El protocolo no se limita al lavado por inmersión descrito en el apartado "El protocolo paso a paso": su lógica, ajustar el pH y la conductividad de cada solución a las características del papel, es igualmente válida para métodos de aplicación más contenidos, pensados para obras frágiles o sensibles al agua, tanto en tratamientos locales como generales. La inmersión sigue siendo el procedimiento de referencia cuando la obra lo tolera, pero existen alternativas que reducen la cantidad de agua que recibe el papel y el estrés mecánico asociado.

— *La limpieza acuosa por capilaridad / sifonado*

La limpieza acuosa por capilaridad con papel secante aprovecha la capacidad de absorción del propio papel para hacer pasar la solución a través de las fibras, y resulta especialmente indicada en obras frágiles o sensibles al agua. Junto a ella, la unidad capilar y las limpiezas con tejidos no tejidos, la limpieza por sifonado o la de pantalla, permiten una eliminación continua de los productos de degradación solubilizados a la vez que limitan la inmersión (Schalkx 2011). Banik y Brückle (2018) describen, en esta misma línea, la limpieza con pantalla doble como una vía para tratar el papel con un aporte de agua limitado.

Entre los materiales empleados para el sifonado, el tejido no tejido de viscosa Paraprint OL 60® ha demostrado su eficacia en el lavado de pantalla flotante de documentos afectados por corrosión de tinta ferrogálica (Huhsmann y Hähner 2007). Su acción capilar transporta la solución y arrastra de forma sostenida los productos solubilizados, reduciendo tanto el hinchamiento del papel como su exposición al agua.

— *Geles rígidos*

Los geles rígidos de polisacáridos, principalmente la agarosa y la goma gellan, permiten aplicar las soluciones acuosas de forma muy controlada. Son geles incoloros que pueden recortarse a la forma deseada, lo que los hace idóneos tanto para la limpieza general como para intervenciones locales precisas (Hughes y Sullivan 2016; Warda *et al.* 2007). Su ventaja esencial reside en la liberación gradual y controlada del agua desde el gel hacia el papel, reduciendo tanto el hinchamiento de las fibras como el estrés derivado de la presión osmótica durante el lavado; ajustando los parámetros del gel a los del papel, ambos efectos pueden minimizarse (Pasnak 2017; Khaksar-Baghan *et al.* 2024). En particular, a mayor concentración de agarosa, menor es la cantidad de agua liberada hacia el papel y, por tanto, menor el hinchamiento de la fibra. Es también esa liberación controlada la que permite que los geles vehiculen, cuando es necesario, los coadyuvantes mencionados en el apartado descritos anteriormente (enzimas, agentes blanqueantes).

— *La conductividad como denominador común*

Cualquiera que sea el método de aplicación, el ajuste de la conductividad sigue siendo el eje del tratamiento. Tanto en inmersión como en limpieza por capilaridad, sifonado o con geles, mantener la fuerza iónica de la solución dentro del rango adecuado para el papel es lo que garantiza un intercambio iónico controlado, evita el estrés osmótico y

preserva la integridad estructural del soporte. La elección de un método u otro responde a la sensibilidad de la obra y al grado de control que requiera, pero no altera los principios físico-químicos expuestos en los apartados expuestos en "Fundamentos físico-químicos" y "El protocolo paso a paso".

Casos prácticos

Los tres casos que siguen ilustran la aplicación del protocolo sobre obras reales, utilizando diferentes métodos (láminas de gel de agarosa, gel rígido localizado y lavado por sifonado) y con problemáticas distintas. En todos ellos, una vez considerado el pH y fijado el método de lavado más adecuado, es el ajuste de la conductividad a cada caso concreto lo que articula el tratamiento. Estos casos permiten, además, ver en la práctica las reglas enunciadas en los apartados "Tonicidad, ósmosis y estrés osmótico" y "Medición de la conductividad inicial".

— *Limpieza general con láminas de gel de agarosa*

Tree Study, anónimo, ca. 1800. Acuarela, 20 × 12,5 cm. Colección privada.

Se trataba de una acuarela delicada, con amarilleamiento generalizado del soporte y numerosas manchas de foxing. La alta solubilidad del medio pictórico exigía un método controlado, por lo que se optó por láminas de gel de agarosa, que permitían tanto la limpieza general como el tratamiento dirigido del foxing. Este último suele asociarse a compuestos de hierro, lo que justifica la elección de un quelante con afinidad por ese metal (Suryawanshi y Bisaria 2005).

El examen inicial y las pruebas con pastillas de agarosa arrojaron un pH medio de 5,64 y una conductividad media de 693 µS. De las seis soluciones ensayadas, la que ofreció el mejor resultado fue la de EDTA a pH 6 (solución E), eficaz tanto sobre el amarilleamiento generalizado como sobre el foxing, en coherencia con la naturaleza férrica de este último señalada más arriba.

Se prepararon tres láminas gelificadas con agarosa:

- la solución de EDTA, ajustada a 6000 µS y gelificada al 3,5 % de agarosa;
- una solución de acetato de sodio, ajustada a 75 µS y gelificada al 4 %;
- una solución de acetato de calcio, ajustada a 680 µS y gelificada al 4 %.

Estos valores ilustran las reglas del protocolo: la conductividad de la lámina de limpieza (6000 µS) se mantiene por debajo de diez veces la conductividad inicial del papel (693 µS); la de enjuague se sitúa en una conductividad muy baja, para arrastrar los residuos; y la de calcio (680 µS) devuelve el papel a una conductividad casi idéntica a la inicial, con lo que se restablece el equilibrio.

El tratamiento se inició humidificando la acuarela mediante un paquete de Gore-Tex® (Watkins 2002) para mejorar la interacción entre el papel y el gel. A continuación, la obra se colocó sobre la primera lámina de gel de agarosa, en contacto pleno, y se cubrió con una plancha de Plexiglás® elevada unos centímetros sobre la obra mediante calzos laterales (por ejemplo unos listones), evitando el contacto con la superficie de la obra. Esta cámara de aire frena la evaporación vertical favoreciendo la migración de los productos de degradación hacia el interior del gel. La acuarela permaneció sobre la primera lámina de gel de agarosa durante 35 minutos. Tras esta fase, la obra se trasladó a la lámina de enjuague, y se cubrió de la misma manera con Plexiglás®, dejándola actuar durante otros 35 minutos [Figura 4]. Finalmente, se trasladó a la lámina de neutralización, nuevamente cubierta, durante 35 minutos adicionales.

Una vez terminada la secuencia de baños, la obra se dejó airear, se intercaló entre Hollytex® y papel secante y se sometió a presión moderada para su aplanado y estabilización [Figura 5].



Figura 4.- Limpieza con láminas de agarosa.



Figura 5.- La acuarela antes y después del tratamiento.

— *Tratamiento localizado con gel rígido de agarosa*

Study for the Head of Jean Baptiste Boyer Fonfrède, de Félix Philippoteaux. Carboncillo y tiza blanca sobre papel, 24,1 × 21,6 cm. Colección privada.

El dibujo presentaba una mancha prominente y visualmente disruptiva en el centro de la composición [Figura 6]. El examen y las pruebas con pastillas de agarosa sobre la zona manchada dieron un pH de 5,21 y una conductividad de 546 µS. Ensayadas las soluciones de menor a mayor agresividad, la más suave que eliminó la mancha fue la de DTPA a pH 6 (solución C), en la que se detuvieron las pruebas.



Figura 6.- Detalle de la mancha.

Para tratar la mancha se preparó una lámina de gel de agarosa con esa solución, recortada a su forma [Figura 7]. Dado que el medio (tiza, friable y sensible al agua) y el carácter local del tratamiento exigían minimizar tanto el hinchamiento como el aporte de agua, la lámina de gel se preparó a una concentración alta de agarosa (5,5 %): a mayor concentración, menor liberación de agua y, por tanto, menor hinchamiento de la fibra (véase el apartado "Geles rígidos"). Tras 20 minutos de exposición, la zona se enjuagó en mesa de succión con acetato de sodio y se dejó secar para evaluar. El proceso se repitió hasta eliminar la mancha por completo, y se concluyó con un enjuague de neutralización con acetato de calcio, de nuevo en mesa de succión [Figura 8].

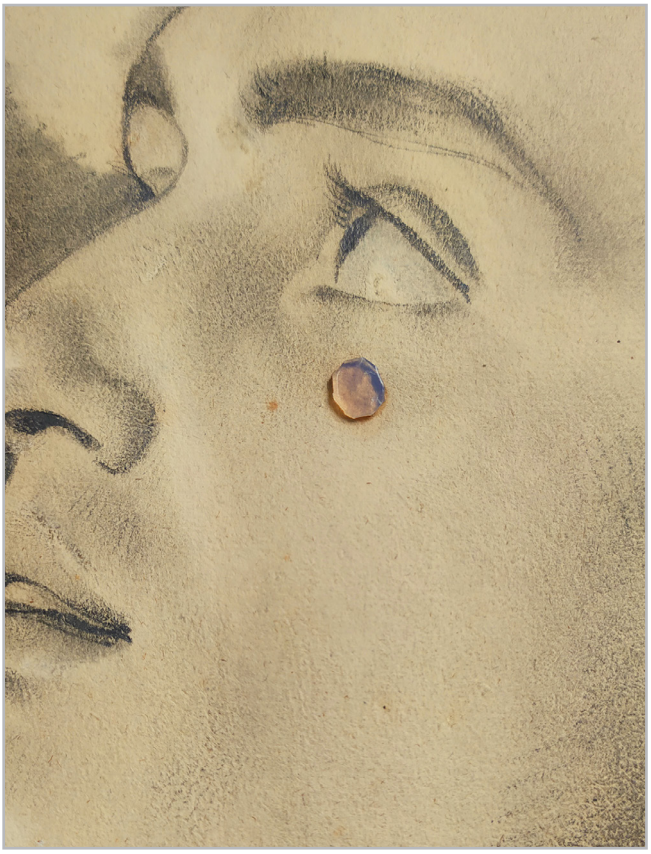


Figura 7.- Detalle de la mancha durante el tratamiento.



Figura 8.- Detalle después del tratamiento.

— Limpieza mediante estructura capilar con Paraprint OL 60®

Camellia Anemoneflora Warrata Alba, de l'Abbé Laurent Berlèse. Grabado punteado coloreado a mano, 34,3 × 26,4 cm. Colección privada.

Dada la alta sensibilidad al agua de esta estampa coloreada a mano, se optó por el lavado por medio de estructura capilar con Paraprint OL 60® (Schalkx 2011; Huhsmann y Hähner 2007), que permite una limpieza controlada con mínima exposición al agua [Figura 9]. El examen y las pruebas con pastillas de agarosa dieron un pH medio de 5,3 y una conductividad media de 306 µS. De las seis soluciones ensayadas, la que ofreció el mejor resultado fue la de DTPA a pH 8,5 (solución D). Fue esencial asegurar un contacto íntimo entre el tejido no tejido y la superficie del papel, ya que cualquier burbuja de aire atrapada habría producido una limpieza desigual.



Figura 9.- Lavado por sifonado con Paraprint OL 60®.

Las soluciones se prepararon a 2900 µS (limpieza acuosa), 150 µS (enjuague) y 300 µS (neutralización). También aquí los valores siguen las reglas del protocolo respecto a la conductividad inicial del papel (306 µS): la solución de limpieza se mantiene por debajo de diez veces ese valor; el enjuague se ajusta aproximadamente a la mitad; y la neutralización devuelve el papel a una conductividad prácticamente igual a la de partida.

A diferencia del tratamiento con gel, donde el agua permanece prácticamente inmóvil y conviene una conductividad de enjuague muy baja para forzar la salida de los iones, en el sifonado el agua fluye y se renueva de forma continua bajo el papel; ese flujo mantiene por sí mismo el arrastre de los residuos, de modo que no es necesario descender tanto la conductividad en el baño de enjuague.

Durante el proceso, el depósito de agua se reemplazó tres veces, una por solución; para evitar la contaminación cruzada, el extremo del Paraprint OL 60®, que absorbe y transporta la solución, se aclaró abundantemente con la solución siguiente mediante pulverizador en cada cambio. Tras el baño final se dejó airear el papel y se terminó de secar en sándwich de Hollytex® y secantes bajo presión. La comparación entre el estado inicial y el final [Figura 10] muestra una clara disminución del amarilleamiento y la eliminación de las manchas.



Figura 10.- Antes y después del tratamiento.

Conclusión

La limpieza acuosa del papel se ha entendido tradicionalmente como una cuestión de pH: neutralizar la acidez y depositar una reserva alcalina. Este trabajo ha tratado de mostrar que esa mirada, siendo necesaria, resulta incompleta. Las limpiezas con soluciones acuosas son, ante todo, procesos iónicos dinámicos, y la conductividad, el parámetro que permite seguir en tiempo real ese intercambio de iones entre el papel y la solución, es la herramienta que faltaba para controlarlo. Ir 'más allá del pH' significa, precisamente, incorporar esa dimensión al razonamiento del tratamiento.

La lógica del protocolo descrito puede resumirse en una secuencia coherente. Se parte de medir el pH y la conductividad propios del papel, que fijan el perfil de referencia. Sobre él se ajusta cada baño (lavado, enjuague y neutralización) a una conductividad definida en relación con la del soporte, de modo que el flujo de agua e iones se mantenga dentro de márgenes suaves y se minimice el estrés osmótico. La estabilización de la conductividad

de cada baño indica que su función se ha agotado, y el retorno del papel a una conductividad próxima a la inicial, con el calcio restituido como reserva alcalina, señala el fin del tratamiento. El pH y la conductividad no operan por separado: condicionan conjuntamente el hinchamiento de la fibra, la solubilidad de los productos de degradación y la afinidad de los distintos iones, y solo el control de los dos parámetros a la vez permite un proceso de limpieza acuosa a la medida de cada obra.

Frente a los enfoques que trabajan con rangos de conductividad generales, la aportación de esta metodología reside en individualizar ese ajuste a cada papel. Los tres casos presentados (tratados con láminas de gel de agarosa, con gel rígido de agarosa localizado y con lavado por capilaridad) muestran que un mismo conjunto de principios físico-químicos se adapta a soportes, medios y problemáticas muy distintas, y que los valores de conductividad empleados en la práctica responden a las reglas expuestas. Al tratarse, además, de la primera formulación escrita y sistemática de un protocolo transmitido hasta ahora de forma oral, este texto aspira a ponerlo a disposición de la comunidad de conservadores para que pueda aplicarse, estudiarse y perfeccionarse.

Finalmente, conviene reconocer dos límites del método. De una parte, la estabilización de la conductividad indica de forma fiable cuándo termina cada baño, pero no prueba que toda la química del papel se haya detenido: pueden continuar procesos más lentos que la conductividad no capta. De otra, el protocolo se apoya en una interpretación de los mecanismos implicados, en particular del papel del sodio, coherente con la química conocida y con la práctica, pero cuyo detalle a escala molecular no se ha demostrado paso a paso. Admitir estos límites no resta valor al método: lo presenta con honestidad y señala por dónde puede seguir perfeccionándose.

En definitiva, atender a la conductividad además del pH ofrece al restaurador un control más fino, un tratamiento más seguro y una capacidad real de ajustar la limpieza acuosa a las necesidades de cada obra. Es, a fin de cuentas, una manera de hacer más precisa, y más respetuosa, una de las intervenciones más habituales y delicadas de la conservación del papel.

Prioridades de investigación futura

El protocolo descrito ofrece un marco coherente y de aplicación inmediata, pero su consolidación como método plenamente validado requiere investigación en varios frentes, en buena medida ligados a los límites reconocidos en el apartado anterior.

El primero es la validación instrumental de los mecanismos. El desplazamiento iónico atribuido al sodio y el alcance real de la conductividad como indicador del punto final se han presentado aquí como hipótesis de trabajo coherentes con la química conocida; confirmarlas exigiría estudios a escala de fibra que sigan el intercambio de iones durante los baños y distingan qué procesos capta la estabilización de la conductividad y cuáles, más lentos o gobernados por el equilibrio de Donnan, quedan fuera de ella.

Un segundo frente son los efectos a largo plazo sobre el soporte. Está documentado que los tratamientos acuosos pueden reducir la resistencia mecánica del papel, en grado variable según el soporte y las condiciones (Moropoulou y Zervos 2003). Cabe esperar que el ajuste de la conductividad de los baños a la del papel, al moderar el hinchamiento y el estrés osmótico, atenúe esos efectos; pero esa hipótesis debe contrastarse mediante ensayos de envejecimiento acelerado y pruebas mecánicas que comparen el protocolo con los métodos de limpieza acuosa convencionales.

El tercero es la eliminación de residuos, y la neutralización y aporte de reserva alcalina. Conviene comprobar mediante análisis que los quelantes y las sales se eliminan por completo y que el calcio se deposita de forma efectiva y duradera. Cuantificar ese balance final de calcio en condiciones controladas permitiría afinar la fase de neutralización.

Por último, queda el doble reto de la extensión y la normalización: ampliar la aplicación del protocolo a una mayor variedad de soportes y medios, refinar los rangos de conductividad según el tipo de papel y estandarizar la técnica de medición con pastillas de agarosa, de modo que las lecturas sean reproducibles entre distintos profesionales e instituciones.

Avanzar en estas líneas no solo reforzaría el fundamento científico del método, sino que contribuiría a un objetivo más amplio: dotar a la conservación del papel de tratamientos acuosos cada vez más precisos, seguros y verificables.

Agradecimientos

La autora desea expresar su agradecimiento a Richard Wolbers por su orientación en la comprensión del proceso, y a Stephanie Watkins, Marianne Kelsey y Viviana Van Vliet por sus valiosas observaciones en la revisión del manuscrito.

Materiales y equipos utilizados

Las mediciones de conductividad y de pH se realizaron con instrumentos portátiles, adecuados para la lectura con pastillas de agarosa: un conductivímetro HORIBA LAQUAtwin EC-22 y un pH-metro HORIBA LAQUAtwin pH-22, calibrados con los patrones correspondientes antes de cada sesión. Para la preparación y el ajuste de las soluciones se emplearon una balanza de precisión, material volumétrico de laboratorio y un horno microondas para fundir la agarosa. La medición del pH y de la conductividad inicial se realizó sobre pastillas de agarosa preparadas con agua destilada.

Los reactivos utilizados fueron ácido cítrico, ácido bórico, DTPA (ácido dietilentriaminopentaacético), EDTA (ácido etilendiaminotetraacético), acetato de sodio y acetato de calcio, además de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M para el ajuste del pH. Como agente gelificante se empleó agarosa.

Conviene precisar por qué se emplea agarosa y no agar. El agar está formado por agarosa y agaropectina, mientras que la agarosa es la fracción purificada, libre de agaropectina. El agar comercial aporta sus propios iones: sulfatos, carbonatos y otros minerales procedentes del residuo de cenizas, que se sumarían a los de la solución y elevarían la conductividad del gel por encima del valor que se pretendía fijar; además, los grupos sulfato pueden dejar residuos de carácter ácido en el papel. Con agarosa purificada, en cambio, la conductividad del gel es esencialmente la de la solución con la que se preparó, que es justamente la premisa del método: el gel debe estar a un valor de conductividad medido y conocido.

Entre los materiales de proceso se emplearon el tejido no tejido de viscosa Paraprint OL® 60 para el lavado por capilaridad, tejido no tejido de poliéster (Hollytex®) y papel secante para el secado y el aplanado, laminados permeables al vapor de agua (Gore-Tex®) para la humidificación, y planchas de Plexiglás® para cubrir los geles durante el tratamiento.

Referencias

AA. VV. (2024). 'BPG Washing', *AIC wiki*, 23 de febrero. Disponible en: https://www.conservation-wiki.com/wiki/BPG_Washing. [consultado: 3 enero 2025].

BANIK, G. y BRÜCKLE, I. (2018). *Paper and Water: A Guide for Conservators*. 2.ª ed. rev. y ampl. Múnich, Siegl.

BURGESS, H. D., DUFFY, S. y TSE, S. (1990). 'Investigation of the effect of alkali on paper', *The Book and Paper Group Annual*, 9. Washington, American Institute for Conservation. Disponible en: https://cool.culturalheritage.org/coolaic/sg/bpg/annual/v09/bp09-04.html [consultado el 2 de julio de 2026].

BURGESS, H. (1991). 'The use of chelating agents in conservation treatments', *The Paper Conservator*, 15(1): 36–44. https://doi.org/10.1080/03094227.1991.9638395

DANIELS, V. D. (1996). 'The chemistry of paper conservation', *Chemical Society Reviews*, 25(3): 179. https://doi.org/10.1039/cs9962500179

DWAN, A. y STAVROUDIS, C. (2020). 'Chelating agents in paper conservation', *WAAC Newsletter,* 42(2): 16–22. https://www.waac-us.org/_files/ugd/d3b1ca_36b1fd51da424cdfba7beb10832c5ebe.pdf

ESCOLANO, A., WATKINS, S. y NEWELL, V. (2021). 'Agua, papel y sales de baño', en T. Espejo Arias (coord.) *Papeles en el Balcón*. Granada, Editorial Universidad de Granada, 111–129.

HEY, M. (1979). 'The washing and aqueous deacidification of paper', *The Paper Conservator*, 4(1): 66–80. https://doi.org/10.1080/03094227.1979.9638520

HUGHES, A. (2017). 'Measurement of surface pH of paper using agarose gel plugs: a feasibility study', en L. Angelova, B. Ormsby, J. Townsend y R. Wolbers (eds.) *Gels in the Conservation of Art*. Londres, Archetype, 62–66.

HUGHES, A. y SULLIVAN, M. (2016). 'Targeted cleaning of works on paper: rigid polysaccharide gels and conductivity in aqueous solutions', *Book and Paper Group Annual*, 35: 30–41.

HUHSMANN, E. y HÄHNER, U. (2007). 'Application of the non-woven viscose fabric Paraprint OL 60 for float screen washing of documents damaged by iron gall ink corrosion', *Restaurator*, 28(2): 140–151.

KEYNAN, D. y HUGHES, A. (2013). 'Testing the waters: new technical applications for the cleaning of acrylic paint films and paper supports', *Book and Paper Group Annual*, 32: 43–51.

KHAKSAR-BAGHAN, N. et al. (2024). 'An overview of gel-based cleaning approaches for art conservation', *Heritage Science*, 12(1): 248. https://doi.org/10.1186/s40494-024-01369-0

LIENARDY, A. y VAN DAMME, P. (1990). 'Paper washing', T*he Paper Conservator*, 14(1): 23–30. https://doi.org/10.1080/03094227.1990.9638384

MAZZUCA, C. et al. (2016). 'How to tune a paper cleaning process by means of modified gellan hydrogels', *Microchemical Journal,* 126: 359–367.

MOROPOULOU, A. y ZERVOS, S. (2003). 'The immediate impact of aqueous treatments on the strength properties of paper', *Restaurator*, 24(3): 160–177. https://doi.org/10.1515/REST.2003.160

NELSON, J., KING, A., INDICTOR, N. y CABELLI, D. (1982). 'Effects of wash water quality on the physical properties of three papers', *Journal of the American Institute for Conservation*, 21: 59-76.

ORMSBY, B. et al. (2016). 'A productive collaboration between conservation and industry', *Studies in Conservation*, 61(sup2): 313–314. https://doi.org/10.1080/00393630.2016.1166027

PASNAK, E. (2017). 'Washing works of art on paper using rigid hydrogels containing chelating agents', en L. V. Angelova, B. Ormsby, J. H. Townsend y R. Wolbers (eds.) *Gels in the Conservation of Art*. Londres, Archetype, 135–137.

PEMBERTON, B. y MELZER, L. (2010). 'A preliminary investigation into three aids to washing paper: XRF elemental analysis of paper treated with EDTA, TAC and ammonia', AICCM Book, *Paper and Photographic Materials Symposium 2010*, 58–63.

RIVERS, S., LANDREY, G., WOLBERS, R. y ARSLANOGLU, J. (2003). 'Principles of cleaning', en S. Rivers y N. Umney, Conservation of Furniture. Oxford, Butterworth-Heinemann.

SCHALKX, H. (2011). 'Aqueous treatment of water-sensitive paper objects: capillary unit, blotter wash or Paraprint wash?', *Journal of Paper Conservation: IADA Reports*, 11(1): 11–20.

SHAHANI, C. J. y HARRISON, G. (2002). 'Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper', *Studies in Conservation,* 47(sup3): 189–192. https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.s3.039

SMUTS, S. (2014). 'Diagnosis and decision making for current oxidative and reductive bleaching treatments used on paper', *CeROArt* [en línea], EGG 4. https://doi.org/10.4000/ceroart.4068

STAVROUDIS, C. et al. (2013a). 'The Modular Cleaning Program in practice: application to acrylic paintings', en M. F. Mecklenburg, A. E. Charola y R. J. Koestler (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings*. Smithsonian Contributions to Museum Conservation, 3. Washington D. C., Smithsonian Institution Scholarly Press, 139–145.

STAVROUDIS, C. (2013b). Measuring surface pH and conductivity using water drop and agarose plug methods [vídeo]. YouTube, visitado 31 de octubre 2025. https://www.youtube.com/watch?v=bOqZEE7Kb8Y

STAVROUDIS, C. (2015). 'A tale of two citrates', *WAAC Newsletter*, 37(2): 15.

STAVROUDIS, C. (2018). Making an agarose gel in a microwave and preparing an agarose plug [vídeo]. YouTube, visitado 8 de octubre 2025. https://www.youtube.com/watch?v=V490KuFsU4k

SURYAWANSHI, D. G. y BISARIA, S. K. (2005). 'Removing metallic stains from paper objects using chelating agent EDTA', *Restaurator*, 26(4): 276–285. https://doi.org/10.1515/REST.2005.276

TANG, L. C. y JONES, N. M. (1979). 'The effects of wash water quality on the ageing characteristics of paper', *Journal of the American Institute for Conservation*, 18: 61-81.

TSE, S. (2001). 'Effect of water washing on paper and cellulosic textiles: an overview and update of CCI research', *The Book and Paper Group Annual*, 20: 35-39.

WARDA, J., BRÜCKLE, I., BEZÚR, A. y KUSHEL, D. (2007). 'Analysis of agarose, Carbopol, and Laponite gel poultices in paper conservation', *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(3): 263–279. https://www.jstor.org/stable/40024999

WATKINS, S. (2002). 'Practical considerations for humidifying and flattening paper', *The Book and Paper Group Annual*, 21: 61–76.

WOLBERS, R. et al. (2013). 'Cleaning of acrylic emulsion paints: preliminary extractive studies with two commercial paint systems', en M. F. Mecklenburg, A. E. Charola y R. J. Koestler (eds.) *New Insights into the Cleaning of Paintings*. Smithsonian Contributions to Museum Conservation, 3. Washington D. C., Smithsonian Institution Scholarly Press, 147–157.

WOLBERS, R. (2003). *Cleaning painted surfaces: aqueous methods*. Londres, Archetype Publications.

WOLBERS, R. (2018). *Paper Cleaning Workshop* [taller práctico]. ReNewell, Columbia, SC, 21–23 de septiembre de 2018.

ZERVOS, S. y ALEXOPOULOU, I. (2015). 'Paper conservation methods: a literature review', *Cellulose*, 22(5): 2859–2897. https://doi.org/10.1007/s10570-015-0699-7

Autor/es



Amparo Escolano Mena
aem@sflac.net
South Florida Art Conservation LLC, West Palm Beach, Florida, USA

Amparo Escolano es licenciada en Conservación y Restauración de Obras de Arte por la Escuela de Conservación y Restauración de Obras de Arte de Madrid (1984) y en Bellas Artes con especialidad en Conservación de Obras de Arte por la Universidad Complutense de Madrid (1986). Tras cinco años trabajando como conservadora en el Museo Cerralbo de Madrid, pasó al ámbito académico como profesora de Conservación de Pintura en la Universidad de Granada, España. En 2003 se trasladó a Florida, EE. UU., donde ha trabajado como conservadora en ejercicio privado, además de impartir conferencias y colaborar con grupos de investigación y desarrollo en diversas instituciones, organizaciones y empresas tanto en Europa como en Estados Unidos.

Artículo enviado 20/11/2025
Artículo aceptado el 19/08/2026

CC BY NC ND

https://doi.org/10.37558/gec.v26i1.1466