

¿Y si tenemos un ambiente ácido en el museo?

Teresa Palomar Sanz

Resumen— En el interior de los museos se pueden encontrar numerosas especies contaminantes que pueden proceder de la atmósfera exterior o, incluso, ser emanados por materiales del museo. Unas de las especies más dañinas son los contaminantes ácidos que pueden inducir alteraciones, deterioro, degradación o corrosión en los materiales históricos. La monitorización de estas especies se puede realizar mediante diferentes metodologías: probetas metálicas, captadores pasivos, sensores ópticos de acidez ambiental y microextracción en fase sólida (SPME).

Palabras Claves— Contaminantes ácidos, museos, polución, sistemas de monitorización.

1. INTRODUCCIÓN

Los museos son edificios complejos formados por salas y galerías de exposición, así como almacenes, talleres, oficinas, salas de máquinas, y otras salas de uso común. Generalmente, los museos están localizados en edificios históricos en el centro de la ciudad y, por ello, están expuestos a una elevada contaminación ambiental por el tráfico de la ciudad. Además, al estar situados en edificios históricos, las condiciones ambientales del interior del museo son difíciles de controlar. Estudios previos han demostrado que los contaminantes del exterior pueden entrar a través de las ventanas, puertas y sistemas de ventilación, así como a través de las ranuras del edificio [1, 2].

La concentración de los contaminantes en el interior de los museos depende de su origen y de su velocidad de difusión [3]. Los contaminantes de origen externo más importantes son dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3) y sulfuro de hidrógeno (H_2S); mientras que el ácido fórmico (HCOOH) y el ácido acético (CH_3COOH) suelen proceder de emanaciones de ciertas maderas, adhesivos, resinas y siliconas. Moléculas como el SO_2 y el O_3 suelen presentar una baja concentración en el interior de los museos debido a su elevada reactividad ya que tienden a adsorberse rápidamente. Por el contrario, las moléculas de NO_2 y H_2S tienen una reactividad menor acumulándose en el ambiente [2, 3].

Los turistas también alteran la atmósfera del museo ya que irradian calor, y con su respiración emiten vapor de agua y CO_2 . Además pueden transportar contaminantes del exterior adsorbidos en la ropa [3].

Este trabajo se ha centrado en los contaminantes ácidos ya que suponen un importante riesgo para la conservación de los materiales del patrimonio cultural, porque en función de su naturaleza y su concentración pueden inducir alteraciones, deterioro, degradación o corrosión [4].

2. CONTAMINANTES ÁCIDOS

Las especies atmosféricas de carácter ácido más agresivas

en el interior de los museos son SO_2 , NO_x y VOCs.

La principal fuente de SO_2 es la combustión del transporte y la industria. El SO_2 puede reaccionar con el oxígeno y el agua ambiental para formar H_2SO_4 , que puede dañar gravemente los materiales, en especial los objetos de carbonato cálcico (mármol, caliza), celulosa (papel, algodón, lino), seda, hierro o acero [5].

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) en un ambiente húmedo pueden formar ácido nítrico, el cual puede causar o intensificar la corrosión del metal, así como acelerar la hidrólisis de la celulosa [5], dañar el material fotográfico, decolorar los tintes o debilitar las fibras textiles [1].

Los compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) son sustancias químicas basadas en el carbono que suelen encontrarse en forma de gas. Los VOC más estudiados han sido el ácido fórmico (HCOOH) y el ácido acético (CH_3COOH), ya que ocasionan graves efectos sobre el material calcáreo, cerámica, vidrio, metales, celulosa y papel. La principal fuente de ácido acético y fórmico son las emisiones de las maderas utilizadas en vitrinas, expositores y almacenes; las siliconas y otros productos de sellado de juntas; así como, las lacas, disolventes, barnices y pinturas [6].

La US National Bureau of Standard en su informe NBSIR 83-2795 titulado "Air quality criteria for storage of paperbased archival records" sugiere que el valor límite para conservar el material gráfico es $4.75 \mu\text{g m}^{-3}$ para NO_2 , $26 \mu\text{g m}^{-3}$ para O_3 y menos de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ para SO_2 [7].

3. MONITORIZACIÓN AMBIENTAL

Dada la gravedad de los efectos que ocasionan los contaminantes ácidos en los materiales históricos, es necesario controlar la concentración de éstos en el interior de museos, en salas, vitrinas, almacenes, etc. En este trabajo se recogen cuatro de las técnicas de monitorización de contaminantes ácidos más utilizadas actualmente: probetas metálicas, captadores pasivos, sensores ópticos de acidez ambiental y microextracción en fase sólida (SPME).

3.1. Probetas metálicas

La corrosividad de la atmósfera se cuantifica mediante el ataque por corrosión de probetas normalizadas de cuatro metales de referencia (acero al carbono, cinc, cobre y plata) (Fig. 1) [8, 9], aunque también se están probando otros metales, como el plomo [10]. El tiempo de exposición suele ser un mes, un trimestre o un año.



Fig. 1. A la izquierda, probetas metálicas; a la derecha, captadores pasivos. Imagen extraída de la ref. [6].

Esta metodología actúa como un dosímetro en el que cada metal es activo para diferentes contaminantes (Tabla 1). Se puede determinar la velocidad de corrosión por mediciones de la variación de la masa, por reducción catódica electrolítica o por mediciones de la resistencia [9]. El avance en las técnicas de deposición, ha permitido diseñar equipos de pequeño tamaño capaces de alertar sobre las variaciones en la atmósfera del museo [11].

TABLA 1
COMPORTAMIENTO ANTE LA CORROSIÓN DE METALES EN AMBIENTES INTERIORES [8]

Metal	Comportamiento ante la corrosión
Acero	Muy sensible a la humedad relativa y al SO ₂ Sensible a los compuestos orgánicos en atmósferas de interior
Cinc	Efectos sinérgicos de SO ₂ , NO ₂ y O ₃ Sensible a la humedad relativa y a una amplia gama de contaminantes
Cobre	Influencia significativa del H ₂ S y SO ₂ Efectos sinérgicos con SO ₂ , NO ₂ y O ₃
Plata	Muy sensible al H ₂ S y al Cl ₂
Plomo	Bastante reactivo con los gases atmosféricos comunes

3.2. Captadores pasivos

Los captadores pasivos son unos tubos formados por una malla de acero inoxidable recubierta por un agente químico que puede reaccionar específicamente con el contaminante de interés (Fig. 1). Se denominan “pasivos” porque funcionan gracias a la difusión del gas a través del tubo. El periodo de exposición de los tubos suele ser de 2 a 4 semanas. Los captadores más habituales en los museos son los que detectan NO₂ y SO₂.

Para detectar NO₂, la malla se recubre con trietanolamina, que reacciona con el óxido formando un derivado nitroso. Posteriormente, éste se transforma en un tinte azo morado y se cuantifica mediante espectrofotometría [12]. Para cuantificar el SO₂, se utiliza KOH como captador que convierte el SO₂ en H₂SO₃, más tarde se trata con H₂O₂ para oxidarlo a sulfato, el cual se determina cromatográficamente [13].

3.3. Sensores ópticos de acidez ambiental

Los sensores ópticos son sensibles a las especies ácidas o

básicas del medio. Están formados por una capa vítrea de ~350 nm de espesor depositada sobre un portamuestras de vidrio convencional mediante el procedimiento sol-gel. A esta capa se incorpora un colorante orgánico sensible a los cambios de pH en el intervalo de interés [14].

En el caso específico de los sensores aplicados para la conservación preventiva en museos, el colorante orgánico utilizado es rojo de clorofenol, sensible a los cambios de acidez entre pH = 5 (amarillo) y pH = 8 (violeta) (Fig. 2) [15].

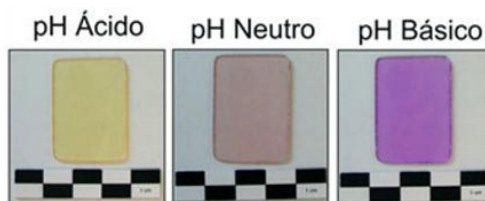


Fig. 2. Variación del color en los sensores ópticos en función del pH. Imagen extraída de la ref. [14].

Los sensores tienen una precisión de ± 0.1 unidades en la escala de pH y proporcionan información en menos de 24 horas, pero no muestran especificidad para las especies ácidas o básicas, sino que miden el pH total.

3.4. Microextracción en fase sólida (SPME)

La microextracción en fase sólida es una técnica que permite analizar la concentración de diferentes tipos de moléculas, volátiles y no-volátiles, presentes en un líquido o gas. El dispositivo de extracción cuenta con una fibra recubierta por la fase extractora, que puede ser un polímero o un sólido adsorbente (Fig. 3). Si se deja el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio entre el medio y la fibra, la cantidad de analito extraída será proporcional a la concentración de la atmósfera. Tras la extracción, los analitos se pueden analizar mediante cromatografía de gases o espectrometría de masas.

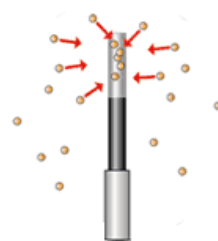


Fig. 3. Esquema de captación de la microextracción en fase sólida (SPME). Imagen modificada de <http://www.schambeck-sfd.com>.

La SPME es un método rápido y libre de disolventes. El tiempo de medida puede ser de 35 minutos pero para que alcance el equilibrio es recomendable realizar exposiciones de 24 horas. Está especialmente indicado para analizar pequeños volúmenes de aire como vitrinas y cajas de almacenamiento con concentraciones de 50-500 µg m⁻³ para el ácido acético y 10-510 µg m⁻³ para el ácido fórmico [16].

4. CONCLUSIONES

La presencia de contaminantes ácidos en los museos pone en riesgo los materiales del patrimonio histórico, ya que

pueden ocasionar daños irreversibles sobre éstos. Su monitorización, por tanto, es fundamental para la conservación preventiva de los bienes culturales. En la actualidad, se están aplicando cuatro metodologías diferentes para analizar los contaminantes ácidos: probetas metálicas, captadores pasivos, sensores ópticos de acidez ambiental y microextracción en fase sólida (SPME). Las dos primeras metodologías actúan como dosímetros, los contaminantes se van acumulando durante el periodo de exposición; mientras que los sensores ópticos y la SPME actúan por equilibrio entre el material y atmósfera, es decir, permiten conocer la concentración de contaminantes de la atmósfera en el momento de la medida.

En el caso de los sensores ópticos, permiten cuantificar el pH total, incluyendo las especies básicas como el NH₃; las probetas metálicas permiten cuantificar el daño producido en determinados metales, pero que puede ser debido a uno o varios contaminantes; y los captadores pasivos y la SPME permiten conocer la concentración específica de cada contaminante.

Para la correcta monitorización de la atmósfera del museo, sería recomendable utilizar varios de estos sistemas, de forma que se pueda obtener la mayor información posible.

REFERENCIAS

- [1] B. Krupińska, R. Van Grieken, K. De Wael, "Air quality monitoring in a museum for preventive conservation: results of a three-year study in the Plantin-Moretus Museum in Antwerp, Belgium", *Microchemical Journal*, vol. 110, pp. 350-360, 2013, doi: 10.1016/j.microc.2013.05.006.
- [2] S. López-Aparicio, J. Smolík, L. Mašková *et al.*, "Relationship of indoor and outdoor air pollutants in a naturally ventilated historical building envelope", *Building and Environment*, vol. 46, nº 7, pp. 1460-1468, 2011, doi: 10.1016/j.buildenv.2011.01.013.
- [3] D. Camuffo, R. Van Grieken, H.-J. Busse *et al.*, "Environmental monitoring in four European museums", *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. S127-S140, 2001, doi: 10.1016/S1352-2310(01)00088-7.
- [4] P.B. Hatchfield, *Pollutants in the museum environment: practical strategies for problem solving, exhibition and storage*. Archetype Publications, 2002.
- [5] G. Pavlogeorgatos, "Environmental parameters in museums", *Building and Environment*, vol. 38, nº 12, pp. 1457-1462, 2003, doi: 10.1016/S0360-1323(03)00113-6.
- [6] D. Lafuente, "Conservación preventiva del patrimonio cultural metálico en museos. Estudio de la presencia de ácidos orgánicos mediante captadores pasivos: la aplicación de técnicas de análisis", *Estrat Crític*, vol. 5, nº 3, pp. 69-81, 2011, doi.
- [7] R.G. Mathey, T.K. Paison, S. Silberstein, *Air quality criteria for storage of paperbased archival records*. National Bureau of Standards Report NBSIR 83-2795, 1983.
- [8] UNE-EN ISO 11844-1, *Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior. Parte 1: Determinación y estimación de la corrosividad de las atmósferas de interior*, 2009.
- [9] UNE-EN ISO 11844-2, *Corrosión de metales y aleaciones. Clasificación de la baja corrosividad de las atmósferas de interior. Parte 2: Determinación del ataque por corrosión en las atmósferas de interior*, 2009.
- [10] M. Ryhl-Svendsen, "Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters", *Journal of Cultural Heritage*, vol. 9, nº 3, pp. 285-293, 2008, doi: 10.1016/j.culher.2008.01.005.
- [11] M. Kouril, T. Prosek, B. Scheffel, F. Dubois, "High sensitivity electrical resistance sensors for indoor corrosion monitoring", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, vol. 48, nº 4, pp. 282-287, 2013, doi: 10.1179/1743278212Y.0000000074.
- [12] D. Shooter, "Nitrogen Dioxide and its determination in the atmosphere: A simple method for surveying ambient pollution concentrations", *Journal of Chemical education*, vol. 70, nº 5, p. A133, 1993, doi: 10.1021/ed070pA133.
- [13] K.J. Hargreaves, D.H.F. Atkins, S.L. Bennett, *The measurement of sulphur dioxide in the outdoor environment using passive diffusion tube samplers*. Institute of Terrestrial Ecology, AERE-R 12569, 1991.
- [14] M.Á. Villegas Broncano, M. García Heras, J. Peña Poza *et al.*, *Sistema para la determinación de acidez ambiental y método que hace uso del mismo*. Patente española ref. P201031071. Propietarios: CSIC y UPM, 2012.
- [15] N. Carmona, M. Villegas, J.F. Navarro, "Optical sensors for evaluating environmental acidity in the preventive conservation of historical objects", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 116, nº 3, pp. 398-404, 2004, doi: 10.1016/j.sna.2004.05.009.
- [16] M. Ryhl-Svendsen, J. Glastrup, "Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS", *Atmospheric Environment*, vol. 36, nº 24, pp. 3909-3916, 2002, doi: 10.1016/S1352-2310(02)00335-7.



Teresa Palomar Sanz, doctora en Química por la Universidad Autónoma de Madrid (2013). Ha trabajado en diversos institutos y centros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Actualmente se encuentra cursando el Máster de Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico en la Universidad Pablo de Olavide de Sevilla.