

Lopez, Rocío; Buongarzoni, Laura Antonella; Morales, Ana María y Tascón, Marcos. "Sobre la vulnerabilidad de los materiales fotográficos. Deterioro del acetato de celulosa y desarrollo de herramientas microanalíticas para su detección precoz", *TAREA*, 9 (9), pp. 170-195.

RESUMEN

Actualmente, los materiales plásticos de acetato de celulosa conforman algunos de los ejemplares más populares y conflictivos dentro de los acervos culturales, siendo empleados como elemento soporte de fotografías o películas cinematográficas y como parte de otros bienes inscriptos en la esfera patrimonial y del arte moderno-contemporáneo. La problemática respecto a este material radica en que se distingue por padecer un deterioro autocatalítico que se caracteriza por la formación de ácido acético como subproducto de la descomposición. Este fenómeno bien conocido en los archivos se denomina "síndrome del vinagre" y afecta al soporte con signos de contracción, deformación, exudación de plastificantes, e induciendo deterioro incluso sobre materiales colindantes. El objetivo de este trabajo es contribuir al desarrollo de herramientas de diagnóstico no invasivo y micro-invasivo para el monitoreo del grado de deterioro de soportes de acetato de celulosa. Para ello en primera instancia, a partir de diferentes niveles de análisis, se propone caracterizar tanto la materialidad como también los mecanismos y productos de degradación de muestras envejecidas artificialmente. Los resultados experimentales fueron integrados y se propusieron potenciales marcadores que permitirían estimar el estado de conservación de objetos culturales constituidos por acetato de celulosa.

Palabras clave: *acetato de celulosa, conservación, síndrome del vinagre, diagnóstico no invasivo; COVs.*

About the Vulnerability of Photographic Materials. Degradation of Cellulose Acetate and Development of Microanalytical Tools for its Early Diagnostic

ABSTRACT

Cellulose acetate-based plastics constitute one of the most popular and conflicting materials in cultural heritage. It is not only used as support in photography and cinematography films but also as part of other cultural objects such as modern-contemporary art pieces. One of the main issues of cellulose acetate is the autocatalytic degradation characterized by the formation of acetic acid as a decomposition byproduct. This well-known phenomenon in archives is called "vinegar syndrome" and affects the support generating film contraction, deformation and exudation of plasticizers, inducing dangerous degradation reactions on surrounding materials. In this sense, the goal of this work is to contribute to the development of non-invasive and micro-invasive diagnostic tools for monitoring the stage of degradation of cellulose acetate supports. To this aim, the workflow consisted of different levels of analysis, allowing to perform a thorough material characterization followed by the elucidation of degradation mechanisms based on artificially aged samples. The experimental results from different techniques were integrated and potential markers were proposed enabling the diagnostic of the state of conservation of cultural objects made of cellulose acetate.

Key words: *cellulose acetate, conservation, vinegar syndrome, Non-invasive diagnostic, HS-SPME-GC-MS;*

Fecha de recepción: 05/08/2022

Fecha de aceptación: 18/10/2022

Sobre la vulnerabilidad de los materiales fotográficos

**Deterioro del acetato de celulosa
y desarrollo de herramientas
microanalíticas para su detección precoz**

Rocío Lopez

EAYP, UNSAM / CONICET

rociolopez@conicet.gov.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7403-7752>

Laura Antonella Buongarzoni

EAYP, UNSAM / CONICET

a.buongarzoni@conicet.gov.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4696-9530>

Ana María Morales

EAYP, UNSAM

amorales@unsam.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8236-1835>

Marcos Tascon

Centro de Estudios sobre Patrimonios y Ambiente (CEPyA), EAYP - EHyS,
UNSAM / Instituto de Investigacion e Ingenieria Ambiental (IIIA - CONICET)

mtascon@unsam.edu.ar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2417-0800>

Introducción

Actualmente, se encuentran una gran cantidad de objetos de plástico en diversas colecciones de arte y diseño moderno o contemporáneo, históricas/sociales del siglo XX y XXI, o en archivos fotográficos, sonoros y cinematográficos. En ese marco, la conservación de todos estos objetos se ve dificultada dada la amplia gama de tipos de formulaciones poliméricas sintéticas de manufactura relativamente reciente que se presentan (Calmes, 1991; Mossman, 1991; Then & Oakley, 1993). Al mismo tiempo, estos materiales poseen velocidades de degradación mucho más acentuadas que en el caso de objetos patrimoniales tradicionales, y son dependientes y susceptibles a diferentes condiciones ambientales (Curran *et al.*, 2016). Algunas de estas materialidades fueron abordadas debido a que han resultado en problemas significativos dentro de las colecciones de los museos y, en ese sentido, en el ámbito de la conservación y restauración de bienes culturales ha crecido el interés por el estudio del envejecimiento y degradación de polímeros modernos y contemporáneos. Más precisamente, se ha prestado especial atención a los materiales poliméricos derivados de celulosa, fundamentalmente debido a la pronunciada velocidad de degradación que han demostrado experimentar.

Los derivados sintéticos de la celulosa surgieron en reemplazo de materiales como el marfil y el carey. Debido a su escasez, nació la necesidad de abaratar costos en la industria de artículos decorativos y de uso doméstico. A su vez, la llegada de estos tipos de plásticos promovió la sustitución de los soportes de vidrio y papel en la industria fotográfica y posibilitó el desarrollo de la cinematografía. Tanto el acetato de celulosa (CA) como el nitrato de celulosa (CN) son parte de los primeros plásticos sintéticos y conforman de los ejemplares más populares y conflictivos dentro de los acervos culturales, siendo desde su aparición y hasta la actualidad empleados también como parte de bienes inscritos en la esfera patrimonial y del arte moderno-contemporáneo. Específicamente, el CA se ha utilizado ampliamente desde la primera mitad del siglo XX como soporte transparente de fotografías y películas para reemplazar al CN debido a su cualidad inflamable. Es bien sabido hace ya tiempo que las colecciones fotográficas representan un importante volumen dentro de una multiplicidad de establecimientos culturales dedicados a la divulgación y protección del patrimonio cultural (Pavao, 2001). Los negativos fotográficos antes relegados por considerarlos un paso preliminar hacia el producto fotográfico final eran descuidados o incluso destruidos. Sin embargo, hoy comenzaron a tomar trascendencia como documentos de alto valor histórico y tecnológico y, por consiguiente, actualmente se toman medidas para conservarlos como tales (Lavédrine, 2009). Cabe destacar que el CA continúa siendo utilizado

sin ser completamente sustituido por materiales fisicoquímicamente más estables como el poliéster, debido a sus cualidades de gran compatibilidad con la técnica fotográfica/filmica (Bereijo, 2004; Giachet *et al.*, 2014). Así, el CA constituye el material soporte de la mayoría de los negativos de las colecciones y uno de los polímeros más importantes de la industria en nuestros días (Reilly, 1993; Willet *et al.*, 2015). En consecuencia, el estudio y comprensión de sus múltiples mecanismos de degradación se tornan de suma urgencia y relevancia para el campo de la conservación y restauración de bienes patrimoniales.

Los deterioros del acetato de celulosa

Pese a esta popularidad y las mejoras que supuso respecto a otros soportes plásticos, a partir de su uso, se observó que el CA presenta graves problemas de estabilidad. Ya en la década de 1980 se concluyó que su vida útil se veía sumamente afectada por las condiciones de almacenamiento y que su degradación podría ocurrir en un tiempo de aproximadamente 30 años (Kammer *et al.*, 2021). La inestabilidad observada en los objetos confeccionados con este material es en parte una consecuencia de su envejecimiento, pero también un reflejo de que las primeras formulaciones eran experimentales y mostraban una falta de conocimiento de la estabilización plástica (Curran y Strlič, 2015). Este plástico del tipo semi-sintético es un polímero natural tratado químicamente que se obtiene modificando la estructura de la celulosa con una mezcla de ácidos minerales u orgánicos y un catalizador, en lo que se denomina reacción de esterificación. En la reacción, los grupos hidroxilo (-OH) de la celulosa son reemplazados por grupos acetilo (Fig. 1).

Su deterioro se asocia con la hidrólisis ácida dada por el carácter reversible de la reacción de formación en presencia de ácidos y agua. Ésta consiste en la escisión de los grupos sustituyentes de acetilo (Shashoua, 2008; Nishimura, 2015; Roldão, 2018). La desacetilación de la molécula se da por reacción del agua con un grupo acetilo, lo que implica la sustitución por un hidroxilo y la formación de ácido acético como subproducto de la descomposición (Ram, 1990; Nunes *et al.*, 2020). En principio, la producción de ácido acético se retiene en la cadena del polímero pero pronto, y gradualmente, se difunde en la atmósfera provocando emisiones con olor avinagrado, un signo típico de la degradación temprana de las películas producidas con CA conocido como “síndrome del vinagre” (Roldão, 2018; Ahmad *et al.*, 2020). Los primeros reportes de este evento fueron informados a finales de 1950 en películas que habían sido almacenadas en un entorno húmedo (Read y Meyer, 2000).

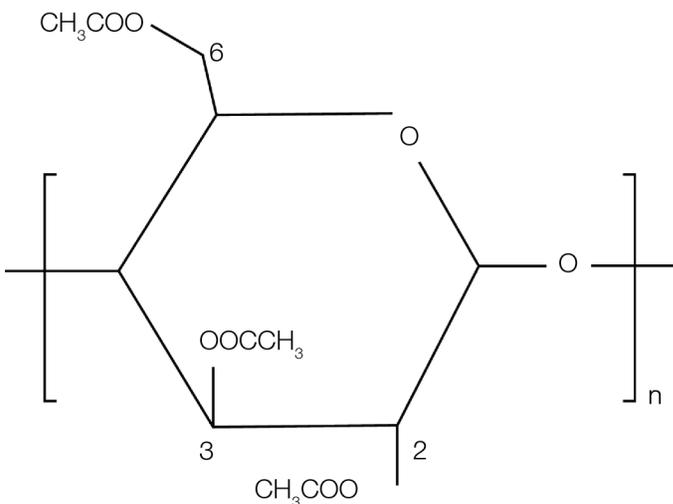


FIGURA 1. Estructura química del monómero de CA con tres grupos acetilo

La formación de ácido acético tiene un periodo de inducción en la que el ritmo de producción es lento y la velocidad del deterioro está determinada fundamentalmente por los valores de temperatura (energía térmica disponible para impulsar y acelerar la reacción) y humedad (concentración inicial de agua que participará de la reacción). En menor medida, la radiación, los contaminantes atmosféricos, y los químicos residuales del procesamiento de las películas también influyen en esa reacción química. Es decir, el entorno cumple un papel decisivo en cuán extenso será este periodo de inducción (Reilly, 1993; Bereijo, 2004; Shashoua, 2008). La tasa continúa aumentando exponencialmente hasta llegar al punto autocatalítico, donde los productos de degradación acumulados son los responsables de incrementar la acidez y la emisión de gases tóxicos. A medida que la velocidad de la reacción de desacetilación se acelera, de forma sinérgica, se promueve la emisión de más ácido hasta alcanzar condiciones de equilibrio (Bereijo, 2004; Allen *et al.*, 1988; Schilling *et al.*, 2010). Cuando el índice de acidez aumenta comienzan a percibirse algunos signos físicos de degradación como el pandeo o la fragilización del soporte, producto de los elevados niveles de ácido acético generados (Reilly, 1993; Bigourdan y Reilly, 2000). Mientras tanto, si la desacetilación continúa la acumulación de ácido acético provoca la escisión de la cadena del polímero por la rotura de los enlaces glicosídicos (Ram, 1990). El desprendimiento de los grupos laterales acetilo contribuye a romper las uniones de las unidades y a

acortar la estructura polimérica (Roldão, 2018). En consecuencia, dicha escisión se manifiesta en la alteración de las propiedades físico-mecánicas. Es decir, pierde elasticidad, se vuelve más endeble y poco flexible, deviniendo en fenómenos de contracción y encogimiento (Schilling *et al.*, 2010). A su vez, la viscosidad y la insolubilidad aumentan, y el peso molecular del CA disminuye, resultando en la pérdida del polímero por desintegración (Shashoua, 2008; Roldão, 2018).

Este escenario es particularmente relevante y problemático en el caso de los materiales flexibles fotográficos/audiovisuales. Es sabido que la estructura de una película fotográfica es multilaminar, formada por un soporte plástico y la emulsión de gelatina de plata fotosensible como capas indispensables.¹ La alteración dimensional del CA conduce a diferencias de tensiones y a la pérdida de la unión entre las capas mencionadas. La manifestación del desprendimiento de la emulsión es la aparición de canales en la superficie de la película (Ahmad *et al.*, 2020). En estadios avanzados de deterioro, no solo la despolimerización altera el film de CA, sino también contribuye a la degradación y emisión de otros compuestos, muchos utilizados en el proceso de fabricación de materiales poliméricos modernos como los plastificantes. Estas emisiones coinciden a nivel físico-químico con la formación de depósitos cristalinos o burbujas llenas de líquido que se forman entre la emulsión fotográfica y el soporte de la película (Reilly, 1993), o bien entre la capa protectora y la gelatina (Jia *et al.*, 2020). Dichas formaciones corresponden a la migración del plastificante del polímero que al hallarse degradado pierde la capacidad de retenerlo en su matriz (Ahmad *et al.*, 2020).

Asimismo, es preciso señalar que las emisiones de ácido acético de los soportes fotográficos de CA degradados pueden producir daños en objetos patrimoniales aledaños (Bereijo, 2004; Ahmad *et al.*, 2020).

Estudios micro- y no-invasivos en soportes de acetato de celulosa

La comprensión de los fenómenos de degradación del CA es un tema que por su relevancia continúa siendo estudiado en el ámbito del patrimonio cultural. En ese sentido, algunos trabajos indagan sobre la caracterización de estos fenómenos de deterioro a partir del empleo de diversas técnicas de análisis no destructivas y micro destructivas, para

¹ La tecnología industrial ha complejizado dicha estructura, la cual dependiendo de clase de film, formato y aplicación puede constituirse además de una capa protectora, capas adhesivas entre los estratos, una capa anti-halo y una capa anti-rizo (Roldão, 2018).

su aplicación en el diseño de medidas de conservación preventiva que garanticen su salvaguarda (Allen *et al.*, 1988; Adelstein *et al.*, 1995; Walsh, 1995; Ram, 1990; Poole, 1999).

Dichas caracterizaciones en varias oportunidades han sido realizadas a partir del envejecimiento artificial de prototipos constituidos por CA, con la finalidad de reproducir y estudiar los fenómenos de degradación bajo condiciones adversas y potenciales, pero de manera controlada, sin dañar el patrimonio. De esta manera, se diseñan modelos experimentales con diferentes variables ambientales de temperatura y humedad relativa (HR) a los que se someten las muestras para degradarlas de forma acelerada. A partir de estas experiencias de envejecimiento artificial es posible obtener información acerca de alteraciones fisicoquímicas mencionadas más arriba, y que han sido cuantificadas por medio de diferentes técnicas analíticas (Allen *et al.*, 1988; Adelstein *et al.*, 1995; Richardson *et al.*, 2014; Curran *et al.*, 2016; Roldão, 2018; Liu *et al.*, 2019).

La percepción organoléptica ha sido indispensable para detectar los efectos del deterioro del CA (Bereijo, 2004; Ciliberto, 2013). El ácido acético característico por su olor avinagrado ha sido cuantificado de forma no invasiva por medio de la evaluación de la concentración del mismo en tiras reactivas de pH (Allen *et al.*, 1988; Bigourdan & Reilly, 2000; McCormick *et al.*, 2014; Kammer *et al.*, 2021). Algunos de los cambios del CA fueron relevados mediante el empleo de microscopía óptica (MO) (Ciliberto *et al.*, 2013; Roldão, 2018). A la vez, estos materiales se han estudiado empleando técnicas químico analíticas como la fluorescencia de rayos X (XRF), la cual permitió caracterizar el contenido elemental de imagen y soporte (Quye *et al.*, 2011; Roldão, 2018). También ha sido utilizada la espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), que caracteriza y diferencia los distintos tipos de ésteres de celulosa a partir de sus espectros característicos (Walsh, 1995; Richardson *et al.*, 2014).

De manera semejante, otra técnica implementada para el muestreo y detección de productos de degradación volátiles en este tipo de materialidades ha sido la microextracción en fase sólida de espacio de cabeza con análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa (HS-SPME-GC-MS). Este método ha tomado protagonismo en relación con su aplicación en el estudio de materiales orgánicos en patrimonio cultural, sobre todo por su carácter no invasivo y transportable con toma de muestra *in situ*. Ha permitido detectar compuestos orgánicos volátiles (COVs) como emisiones de ácido acético, de residuos como el fenol o difenil fosfato, derivados de plastificantes usados en la manufactura del CA, o de furfural, un conocido producto de degradación de la celulosa (Curran *et al.*, 2016; Curran *et al.*, 2018; Kearney *et al.*, 2018).

Es por ello que, el estudio de COVs se presenta como una herramienta novedosa, ya sea para la caracterización material de objetos históricos y artísticos o bien, para el estudio de productos volátiles de degradación íntimamente relacionados con el estado de conservación de los objetos.

En este trabajo se busca contribuir al desarrollo de herramientas de diagnóstico micro- y no invasivas para el monitoreo del grado de deterioro y evaluación del estado de conservación de soportes de CA, a partir de la caracterización de muestras envejecidas artificialmente. Se persigue la integración de las distintas líneas de evidencia y el establecimiento de potenciales correlaciones y marcadores que permitan evaluar la evolución del estado de degradación de películas de CA, basado en la detección de COVs emitidos y cambios fisicoquímicos en el soporte.

Materiales y métodos

Materiales

Para las diferentes pruebas efectuadas se utilizó un rollo moderno de películas fotográficas en blanco y negro de la marca y modelo Kodak TMAX 100® por tratarse de un ejemplar de CA de amplio uso y comercialización para el registro fotográfico analógico.

Remoción de emulsión fotográfica

Con motivo de acotar las variables materiales del objeto de estudio y restringirlas únicamente al soporte de CA, se optó por remover la gelatina de la película sumergiéndola en agua por un periodo de tiempo controlado, siguiendo el método más inocuo dentro de las opciones descritas en bibliografía (Walsh, 1995). El protocolo consistió en sumergir el soporte de CA en agua caliente y someterlo a agitación para promover la eliminación de la capa de gelatina. Para esto se utilizó una platina calefactora termostatazada con agitador magnético y control de temperatura, donde se colocó un vaso de precipitado con 150 ml de agua destilada Biopack® (Cond. máx. = 2 μ S) que contenía la película de 3 cm² en su interior. La extracción se llevó a cabo a 50° C por un lapso de 30 minutos. Seguidamente se terminó de eliminar el estrato de gelatina utilizando un hisopo. Luego de aplicado el tratamiento de remoción de la emulsión se realizó la inclusión de micro-muestras de las películas para así efectuar un examen de las secciones transversales. Para dicho objetivo se confeccionaron las pastillas de resina y se incluyeron las micro-muestras (área ≤ 1 mm²) por triplicado. Posteriormente, se pulieron las muestras incluidas y se realizaron observaciones y registro fotográfico de éstas bajo el microscopio petrográfico trinocular con luz

polarizada LEICA DM EP con iluminación epi, luz transmitida, luz UV y bajo el filtro compensador (λ), en diferentes aumentos de 50x, 100x, 200x y 500x.

Para corroborar la eficiencia del protocolo de extracción de gelatina, se realizaron una serie de análisis multianalíticos. Uno de ellos consistió en realizar tinciones de las muestras utilizando fucsina ácida, un reactivo para indicar la presencia de proteínas. Se utilizó como control una muestra de película sin tratamiento. Para ello se colocó sobre cada prototipo una gota de solución acuosa del reactivo al 1% v/v por 15 minutos, y pasado ese tiempo se enjuagó con una solución de ácido acético en agua (1% v/v) (Sandu *et al.*, 2012). A continuación, se realizaron observaciones de las muestras bajo MO efectuando comparaciones entre los ejemplares que habían sido teñidos y los que no, para constatar la reacción y efectividad del tratamiento. Por otra parte, se empleó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X dispersivo en energía portátil modelo ELIO (Bruker), el cual posee un detector de deriva de silicio (SDD) de gran área superficial. El mismo se utilizó para realizar mediciones sobre muestras con y sin estrato de emulsión de 3 cm², con diferentes tiempos de adquisición (120 s y 180 s) a 40 kV y 20 μ A. Por último, los soportes fueron analizados por FTIR-ATR. Las medidas se tomaron con un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR Nicolet iN10 Ultrafast MX en modo ATR. Se trabajó con una resolución de 8 cm⁻¹ y como promedio de 32 scans, del lado de la emulsión en el caso de la muestra que conservaba este estrato, y del lado de la base plástica en la muestra a la que se le había extraído la capa de gelatina.

Protocolo de envejecimiento acelerado

Para llevar adelante el procedimiento de envejecimiento acelerado se colocó un total de 2 muestras de 5 mm² cada una de ellas dentro de viales de 1,5 ml con válvula mininert. A los mismos se les agregó 50 μ l de agua destilada en su interior para lograr una saturación de un 100% de HR, y se los calentó a 80°C en estufa. Como controles se utilizaron un vial con una muestra sin envejecer a HR 100% (muestra a tiempo cero) y otro vial sin muestra y HR al 100%. Los viales que contenían las muestras de CA fueron retirados de la estufa a los 10 días (nomenclada como muestra n°1) y 23 días las mismas. Al finalizar dicho tratamiento se efectuó un examen organoléptico para detectar alteraciones fácilmente perceptibles. El mismo se llevó a cabo únicamente con los sentidos fisiológicos (tacto, visión y olfato) y con la ayuda de una luz rasante para visualizar discontinuidades superficiales y una lupa cuentahilos con aumento 10X.

Análisis de compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Para realizar el estudio de los COVs emitidos por las muestras sometidas a envejecimiento se utilizó un método que implicó la combinación de técnicas cromatográficas y de muestreo. De manera específica, la toma de muestra se realizó mediante microextracción en fase sólida en volumen de espacio cabeza (HS-SPME) utilizando una fibra PDMS/DVB/CAR (polidimetilsiloxano/divinil benceno/carboxeno) 50/30 μm (Supelco). Antes de realizar la primera extracción, las fibras se acondicionaron previamente en el puerto de inyección del GC a 270°C durante 30 minutos. La extracción se llevó a cabo en un agitador magnético con placa calefactora a una temperatura de 70°C y una velocidad de agitación de 500 rpm. Luego, la fibra fue puesta en contacto con el espacio de cabeza de la muestra durante 40 min para realizar la adsorción de los analitos. Para realizar la etapa de desorción de los analitos, la fibra se colocó en el puerto de inyección del GC a 250°C durante 5 minutos en modo splitless utilizando liners específicos para SPME (0.75 mm x 5.0 x 95) marca Restek (PA, USA) (Fig. 2).

Una vez realizada la extracción, los analitos se desorbieron a alta temperatura en el cromatógrafo de gases con detección por espectrometría de masa e ionización por impacto electrónico modelo QP-2010 ULTRA de Shimadzu. La columna empleada fue una DB-VRX (60 m x id0.250 mm, df 2.5 μm) marca Agilent. El método tomado como referencia es el propuesto por Curran *et al.* (2016), realizando

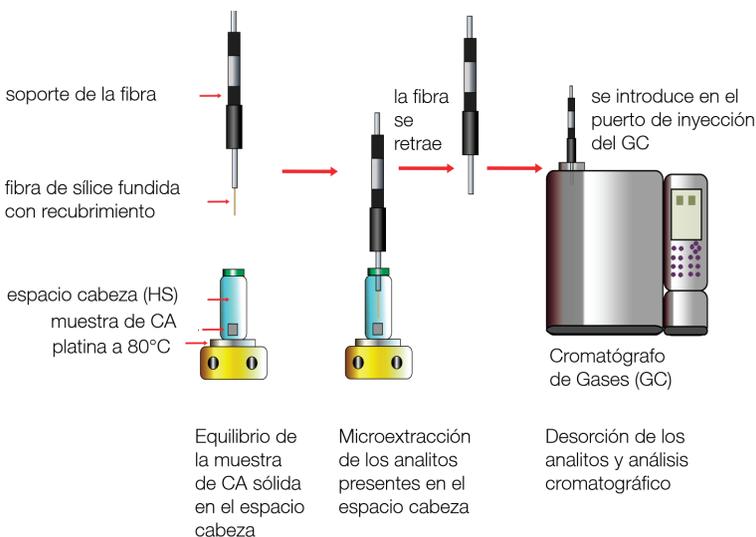


FIGURA 2. Diagrama de la metodología del muestreo por HS-SPME-GC-MS

algunas modificaciones para adecuarlas al equipo utilizado en el laboratorio. La rampa de temperatura del horno constó de una temperatura inicial de 50°C durante 5 minutos, seguidos de una rampa de temperaturas dividida en varias etapas: 10°C/min hasta 100°C, 5°C/min hasta 200°C, y finalmente 2°C/min hasta 220°C. El gas utilizado como carrier fue Helio calidad 5.0 a flujo constante 1.1 cm³/min. El volumen de inyección líquida fue de 1µL, la temperatura del inyector fue de 250°C y la relación de split utilizada fue de 5. Los espectros de los componentes se detectaron mediante espectrometría de masa con analizador de simple cuadrupolo. La temperatura de la fuente de ionización del MS fue de 180°C mientras que la de la interfaz fue de 200°C. La detección fue en modo full-scan, y el rango de m/z fue de 35 a 300 con un tiempo de scan de 300 ms. El Instrumento fue operado mediante el *software* GCMSsolution Version 4.11 SU2. Los compuestos fueron identificados tanto por comparación con espectros de referencia de la base de datos NIST14 (National Institute of Standards and Technology) mediante el *software* GCMSsolution Version 4.11 SU2.

Determinación de acidez mediante tiras reactivas

Como análisis complementario para detectar ácido acético, se utilizaron las tiras reactivas A-D Strips[®], desarrolladas y adquiridas en el Image Permanence Institute (IPI).² Esta es una opción disponible y muy utilizada en diagnóstico de estado de conservación de material fotográfico y filmico. La metodología consistió en colocar la tira reactiva en contacto con la muestra, ambas dentro de una bolsa herméticamente sellada por 24 horas y a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, en presencia de ácido acético las tiras viran a un color particular que dependerá de la concentración detectada. En el caso de este trabajo, las mediciones fueron efectuadas sobre las dos muestras envejecidas artificialmente y sobre una muestra sin tratamiento de envejecimiento utilizada como control. Luego, se extrajo la tira del contenedor e inmediatamente se comparó con las bandas de colores referencia que proporciona el fabricante. Se registró el color obtenido de la tabla de referencia y se evaluó el resultado con los parámetros provistos por el manual.

² El IPI es un centro de investigación universitario dependiente de la Facultad de Arte y Diseño del Instituto de Tecnología de Rochester (RIT), en Nueva York.

Resultados y discusión

Caracterización material

Una vez incluidas las muestras, por medio de MO se pudieron identificar las diferentes capas y grosores que componen la película para conocer y determinar la estructura de los soportes. En este sentido, se distinguió la presencia de un total de siete estratos, cantidad que se correspondió parcialmente con lo identificado por Roldão (2018), al igual que la semejanza de grosores de algunos de los niveles informados por la misma y otros autores (Ciliberto, 2013; Coelho, 2014; Jia *et al.*, 2020). De arriba hacia abajo los mismos comprenden a: una capa protectora de $3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$; una capa de emulsión de gelatina de $8.9 \pm 0.4 \mu\text{m}$; una capa adhesiva de $2.2 \pm 0.3 \mu\text{m}$; soporte de CA de $80 \pm 2 \mu\text{m}$; una capa adhesiva de $4.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$; una capa anti-halo de $32 \pm 2 \mu\text{m}$; una capa anti-rizo de $3.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ (Fig. 3).

A partir del análisis de XRF, se identificaron señales asociadas a los elementos iodo, bromo y plata correspondientes a los haluros fotosensibles que se encuentran presentes en la emulsión de gelatina, en conjunto con señales relativamente débiles asociadas con elementos respectivos al blanco donde se realizó la toma (Fe, Cl, Zn, Sb) y a la radiación dispersa del tubo de Rayos X (Rh, Nb y Pd) (Fig. 4).

Por otra parte, con la técnica FTIR-ATR, los espectros indicaron la presencia de bandas características del CA: a 3340 cm^{-1} correspondientes al estiramiento del grupo hidroxilo (OH); a 2960 cm^{-1} y 2890 cm^{-1} bandas de estiramiento del grupo metilo (CH₃) de la molécula; a 1650 cm^{-1} por estiramiento del grupo carbonilo (C=O); los picos a 1400 cm^{-1} y 1340 cm^{-1} han sido reportados como deformaciones del grupo metilo de la molécula de CA; y las bandas a 1250 , 1210 , 1080 y 1030 cm^{-1} se deberían a vibraciones del estiramiento asimétrico del grupo éster. La banda a 3430 cm^{-1} podría corresponder al estiramiento del grupo NH de la amida secundaria de la gelatina y, por su parte, las bandas a 1550 , 1450 , 1180 , 970 y 730 cm^{-1} pueden estar asociadas

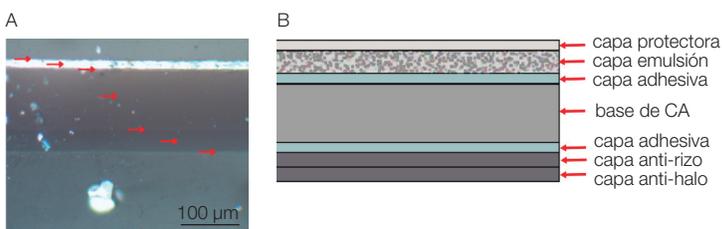


FIGURA 3. A. Estratigrafía de muestra fotográfica de CA. Registro con iluminación epi a 200x B. Esquema de las diferentes capas que componen la película.

a los ftalatos y al fosfato de trifenilo (TPP) empleados como plastificantes (Shashoua, 2008; Schilling *et al.*, 2010; Ciliberto *et al.*, 2013; Littlejohn *et al.*, 2013; Cucci *et al.*, 2016; Roldão, 2018; Liu *et al.*, 2019; Nunes *et al.* 2020) (Fig. 5).

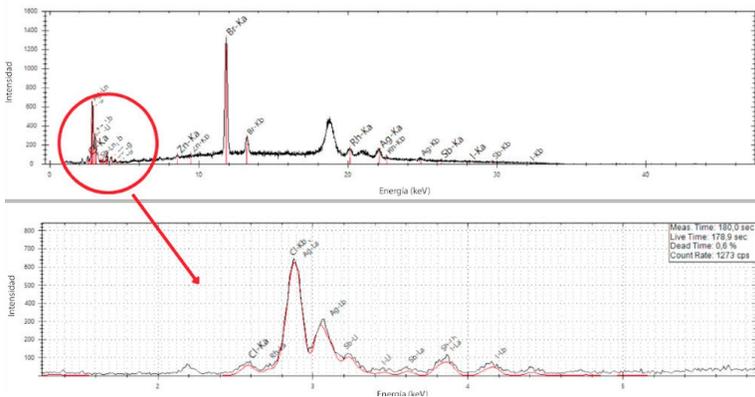


FIGURA 4 Espectros XRF muestra fotográfica de CA. Adquiridos a 80 s, 40kV y 20 uA. A. Se observa la presencia de Ag, Br, I B. Detalle señales Ag e I.

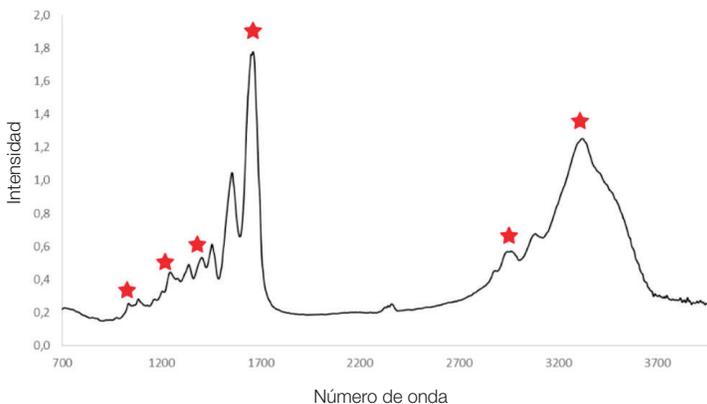


FIGURA 5. Espectro FTIR-ATR de muestra con capa de emulsión. Picos característicos atribuidos al CA a 3340 cm^{-1} ; a 2960 cm^{-1} ; a 1650 cm^{-1} ; a 1400 cm^{-1} ; a 1250 cm^{-1} ; a 1030 cm^{-1} . Adquirido a resolución de 8 cm^{-1} y 32 scans.

Tratamiento de remoción de emulsión fotográfica

Se realizaron comparaciones de las estratigrafías de las muestras previo y posterior al tratamiento de remoción de la emulsión fotográfica. Se advirtió la presencia de la proteína en una y la reducción casi a la totalidad de la otra, indicando de esta forma lo exitoso del procedimiento de eliminación de este estrato (Fig. 6). De forma semejante, luego de efectuar la tinción se observó un tono rojizo en la capa correspondiente a la emulsión en una de las estratigrafías, y la presencia de un delgado estrato coloreado en la muestra a la que se había retirado la gelatina, revelando la remoción casi en su totalidad (Fig. 7).

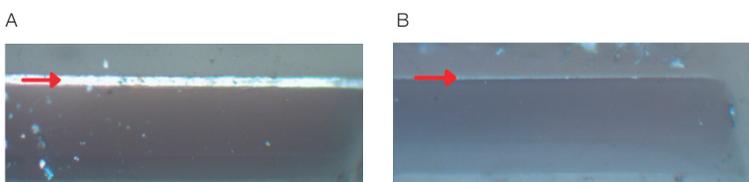


FIGURA 6. Registro con iluminación epi a 200x A. Muestra sin tratamiento de remoción de la emulsión B. Muestra con tratamiento de remoción de la emulsión.

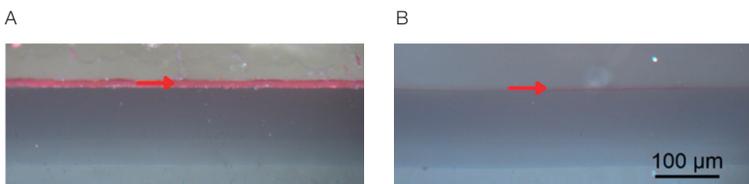


FIGURA 7. Registro con iluminación epi a 200x A. Muestra sin tratamiento de remoción de la emulsión teñida con fucsina ácida B. Muestra con tratamiento de remoción de la emulsión teñida con fucsina ácida.

Los espectros XRF sobre los ejemplares a los que se les efectuó dicho tratamiento revelaron señales que corresponden únicamente al blanco, el cual es el soporte donde fue realizada la toma del espectro y la radiación intrínseca de la fuente de Rayos X. Esto podría significar entonces que, al no detectar las sales de plata en este estadio, el procedimiento de eliminación del estrato de gelatina haya resultado satisfactorio (Fig. 8).

Respecto a los análisis por FTIR-ATR, en la toma que se efectuó en la muestra sin estrato proteico se observó una disminución en la intensidad de todas las bandas a excepción de las que se hallan a 1240, 1170, 1050, 950 y 900 cm^{-1} las cuales se presentaron más elevadas, pudiendo responder ello al enmascaramiento de la señal que originaba la gelatina retirada y que ahora permite una mejor recuperación. En el caso de las bandas a 3290, 2930, 1660, 1550, 1450 y 750 cm^{-1} , esta disminución

puede deberse a la superposición con las bandas asociadas al estiramiento de los grupos amino de la gelatina que absorben en ese rango y que han desaparecido. Del mismo modo, producto de la eliminación de esta capa ha desaparecido el hombro observado antes a 3430 cm^{-1} y posiblemente correspondiente al estiramiento del grupo NH de la amida de la gelatina. También se puede ver la aparición de una banda característica del CA a 1730 cm^{-1} que podría haber sido no detectada por el solapamiento de la capa de gelatina. Ésta se asocia a las vibraciones del estiramiento del grupo carbonilo de la molécula del polímero de CA (Derrick *et al.*, 1999; Schilling *et al.*, 2010; Ciliberto *et al.*, 2013; Coelho, 2014; Giachet *et al.*, 2014; de Freitas *et al.*, 2017; Carter *et al.*, 2020) (Fig. 9).

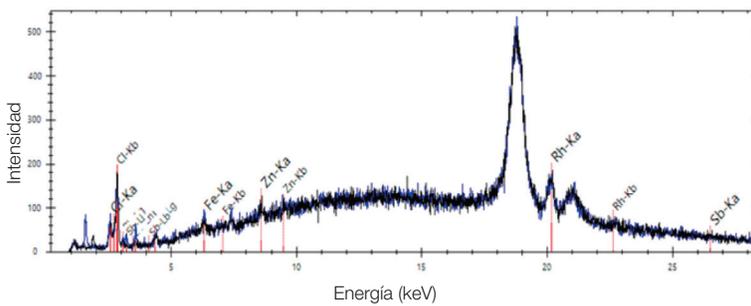


FIGURA 8. Espectros XRF. La línea negra corresponde a la muestra sin estrato de gelatina y la línea azul al blanco de control. Adquiridos a 180 s, 40kV y 20 uA.

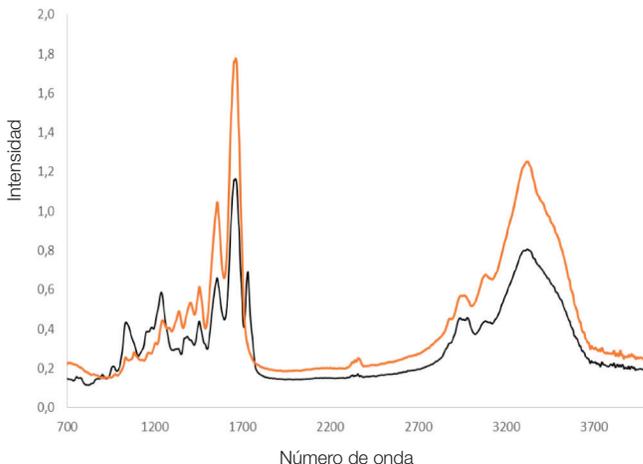


FIGURA 9. Espectros FTIR-ATR: La línea negra corresponde a la muestra sin capa de emulsión y la línea naranja a la muestra con capa de emulsión. Adquirido a resolución de 8 cm^{-1} y 32 scans.

Envejecimiento artificial

El monitoreo organoléptico reveló que la muestra que había sufrido 10 días de envejecimiento presentó una leve deformación del plano y una pequeña mancha de color oscuro en su superficie, mientras que en la muestra que permaneció 23 días se observó la presencia de una deformación del plano moderada y algunas manchas oscuras de mayor tamaño y extensión que en el caso anterior (Fig. 10). Una explicación a los deterioros observados podría ser que ante el tratamiento de envejecimiento acelerado podrían ocurrir fenómenos de hidrólisis que conducirían a la pérdida y degradación de los plastificantes, motivo que estaría desencadenando los signos de decoloración y contracción que han sido registrados organolépticamente y anteriormente fueron reportados en la literatura (Curran *et al*, 2018).

Por otra parte, mediante los análisis por HS-SPME-GC-MS, se analizaron los perfiles de compuestos volátiles de las muestras y se identificaron los productos de degradación de acuerdo a tiempos de retención y espectros de masas. En todas las muestras analizadas se observó un pico en los cromatogramas correspondientes a ácido acético. Cabe destacar que la diferencia en los tiempos de retención se debe a la fuerte asimetría que posee el pico, propia de los ácidos carboxílicos en este tipo de fase estacionaria. De forma similar, se observó que dichos picos presentaron mayor intensidad conforme aumentaron los tiempos de envejecimiento, lo que indicaría una mayor emisión de ácido acético en estados de degradación avanzados (Fig. 10).

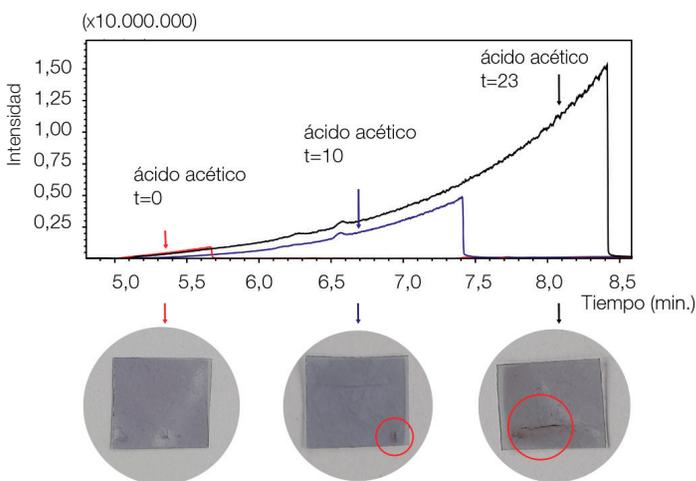


FIGURA 10. Cromatogramas de las muestras, donde t= indica cantidad de días de envejecimiento acelerado a los que fueron sometidas (80°C y 100 %HR). Rojo: (t=0), Azul: (t=10), Negro: (t=23). En las fotografías de las respectivas muestras de CA se pueden observar distintos signos de envejecimiento a los distintos tiempos, junto con el área de los picos cromatográficos correspondientes a las emanaciones de ácido acético.

Este hallazgo señalaría que al someter las muestras de CA al envejecimiento acelerado ocurre el fenómeno de “síndrome del vinagre” con la desacetilación del polímero y formación de ácido acético como subproducto de la descomposición. De esta manera, y considerando que la muestra que no fue envejecida también presentó un pico correspondiente a ácido acético en el cromatograma, una de las hipótesis indicaría que los soportes de CA presentan niveles de este ácido desde su misma producción (Ahmad *et al.*, 2020). Si bien este pico de ácido acético es menor en intensidad relativa al resto de las muestras que sí fueron envejecidas, otra de las hipótesis a este respecto, y que resulta importante mencionar, es que al precalentar esta muestra previo a la extracción, puede que se haya generado algún tipo de degradación en la misma que produzca la emisión de este compuesto.

Por otra parte, en el cromatograma de la muestra n°2 se identificó un pico a un tiempo de retención de 17.02 minutos cuyo espectro de masa indicaría la presencia de furfural (Fig. 11). La identificación de este compuesto ha sido reportada anteriormente por Curran *et al.* (2016) en tiempos y condiciones de envejecimiento semejantes a las llevadas a cabo en este trabajo. El furfural es un producto de degradación de la celulosa y su presencia puede proporcionar evidencia del deterioro del polímero y de la desacetilación por hidrólisis ácida (Curran *et al.*, 2016). Otra mención merece un pico detectado tanto en la muestra sin envejecer, así como en las muestras sometidas a envejecimiento a un tiempo de retención de 21.85 minutos que indicaría la presencia de fenol (Fig. 11). El fenol es uno de los productos de degradación del TPP empleado como plastificante del CA, y su detección ha sido informada anteriormente en análisis de objetos degradados constituidos por CA (Mitchell *et al.*, 2013; Curran *et al.*, 2016; Kearney *et al.*, 2018). En este caso las intensidades no presentan un aumento lineal en relación a sus días de envejecimiento, sino que la muestra sin envejecer presentaría la menor concentración. Ahora bien, en la muestra n°1 la presencia de fenol aumentaría, para luego decaer como se aprecia en el cromatograma de la muestra n° 2 (Fig. 11). Esto podría indicar que la emisión de mayores cantidades de este compuesto podría presentarse en etapas de degradación temprana. Es interesante resaltar que la degradación del plastificante se relaciona con el “síndrome del vinagre” y que su pérdida se asocia con signos como la decoloración y la contracción (Curran *et al.*, 2018). Ambas manifestaciones pudieron corroborar en las muestras envejecidas durante el examen organoléptico. El fenol también fue identificado en el cromatograma correspondiente al blanco, aunque en menor intensidad. En este sentido, existe la posibilidad de que algunas de las partes del vial (como su septa de silicona) puedan estar emitiendo este compuesto volátil producto de la degradación inducida. Se prevé seguir

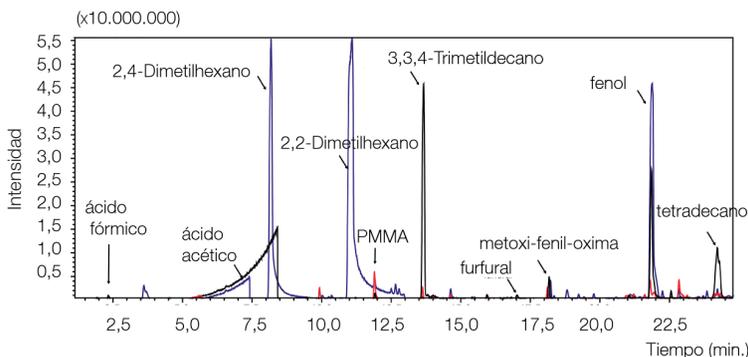


FIGURA 11. Cromatogramas de las muestras donde $t=$ indica cantidad de días de envejecimiento acelerado a los que fueron sometidas (80°C y 100 %HR). Rojo: ($t=0$), Azul: ($t=10$), Negro: ($t=23$).

tomando muestras para tener resultados más exhaustivos y poder realizar una mejor comparación de las distintas muestras sometidas a envejecimiento. Así, se podría llegar a determinar si el aumento del fenol corresponde al film y entonces establecer la identidad del plastificante empleado en la formulación de nuestros ejemplares.

A su vez, la Fig. 11 muestra los perfiles diferenciales de COVs emitidos por cada muestra. En esta línea, cómo se mencionó anteriormente, algunos compuestos estarían presentes en distintas concentraciones según la instancia de deterioro, mientras que por otra parte algunos compuestos parecieran encontrarse de manera diferencial a distintos tiempos de envejecimiento acelerado. Es decir, estos COVs permitirían establecer perfiles asociados a distintas etapas de envejecimiento. Al mismo tiempo, también se han reconocido otros analitos no descritos aún en la literatura. La mayoría de ellos se identificaron como hidrocarburos, ácidos o alcoholes y por el momento no pudieron ser atribuidos a compuestos específicos presentes en los soportes de CA (Fig. 11). Se espera que con el avance de este trabajo dichos productos de degradación puedan ser correlacionados adecuadamente.

Las mediciones efectuadas con las tiras reactivas A-D Strips® indicaron que en la muestra a tiempo cero (sin envejecer) no se registró la detección de emisiones de ácido acético ya que el color de la tira permaneció sin modificarse. En el caso de la muestra n° 1 el color de la tira reactiva tampoco se vió modificado, razón por la cual se deduce que no se están detectando contenidos de ácido acético. Por el contrario, la tira reactiva en contacto con la muestra n° 2 reveló un cambio de color que al contrastarse con el lápiz de referencia del kit determinó un nivel 1 de acidez (Fig. 12).

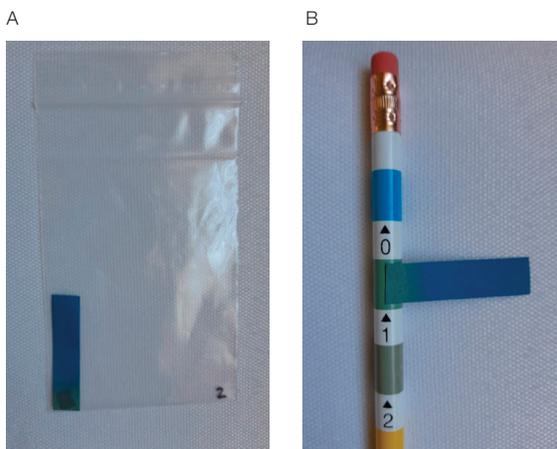


FIGURA 12. A. Cambio de color en la tira reactiva que estuvo en contacto con la muestra nº 2. B. Confrontación del color de la tira reactiva con los patrones de referencia.

Este valor corresponde a aproximadamente 1-2 ppm de ácido acético y un grado 0.2 de acidez;³ según la guía del usuario, la condición del ejemplar sería de buena a regular. Informa además, que en estadios como el del ejemplar medido, el aumento de ácido acético todavía se presenta lento y que no se dan cambios notables en las propiedades físicas. Quizás sea posible discrepar con este último aspecto, pues el examen organoléptico de las muestras en cuestión sí reveló algunos signos de deterioro antes mencionados.

Conclusiones y perspectivas

La metodología y técnicas desarrolladas resultaron adecuadas para el análisis no destructivo y micro-destructivo de las muestras. Los resultados indicaron que el empleo de múltiples técnicas analíticas de forma complementaria es capaz de proporcionar una gran cantidad de información sobre la composición de los materiales, y posee un gran valor para la caracterización de los soportes de CA y sus productos de degradación. De acuerdo con las observaciones organolépticas y la detección de marcadores de degradación específicos, se comprobó que las muestras envejecidas se encontraban experimentando distintos estadios de deterioro. A su vez, fue posible observar perfiles de COVs diferenciales

³ La medida de acidez de la película se expresa en mililitros de NaOH 0.1 N necesarios para neutralizar 1 g de CA. Cabe destacar que el punto autocatalítico donde se inicia el "síndrome del vinagre" coincide con 0.5 de acidez.

entre los distintos estadios de degradación artificial. El estudio de los mismos resulta de suma utilidad desde el punto de vista del diagnóstico del estado de degradación de estos materiales. Es decir, la caracterización y conocimiento de los productos de emisión de estos compuestos relacionados a la degradación nos permitiría estimar el estadio de envejecimiento de estos materiales y, consecuentemente, tomar acciones de conservación acordes según el estadio en el que se encuentren. En este sentido la metodología presentada en este trabajo resulta novedosa y de suma utilidad para este tipo de evaluaciones.

Al mismo tiempo, puede afirmarse que la conservación preventiva adquiere una significativa relevancia para nuestro problema de estudio, más aún, si se tiene en consideración que los tratamientos de restauración para dichos soportes son limitados. De hecho, vale la pena resaltar que la forma actual de conservación de los negativos fotográficos se centra fundamentalmente en el monitoreo de las condiciones ambientales y la calidad del aire del recinto. La ventilación y filtración de sustancias volátiles ácidas y partículas, el uso de adsorbentes de subproductos de degradación y humedad, y la reducción sustancial de los valores de temperaturas y HR son estrategias que se emplean para mejorar la estabilidad química y disminuir el efecto autocatalítico (Grøntoft, *et al.*, 2015; Lavedrine, 2009; Reilly, 1993). Asimismo, en el transcurso de la investigación surgieron interrogantes pasibles de ser estudiados. El método de HS-SPME-GC-MS fue adecuado para el análisis de emisiones de COVs, sin embargo se requerirán más estudios para garantizar que la estabilidad de los soportes de CA analizados puedan ser evaluados a partir de las emisiones detectadas. Por otro lado, es necesario obtener más información sobre la composición química de las películas fotográficas de CA para identificar y atribuir una identidad a ciertos componentes detectados en los cromatogramas que no fueron fácilmente correlacionados. También resulta fundamental llevar a cabo un análisis más amplio con las tiras A-D Strips® ya que se observaron discrepancias ocasionales entre el nivel medido por este instrumento y la concentración de ácido acético arrojada por el método de HS-SPME-GC-MS. Igualmente, se observaron organolépticamente deterioros que podrían estar asociados a estadios de degradación vinculados con el “síndrome del vinagre” producto del envejecimiento acelerado, pero que no fueron coincidentes con lo reportado por las tiras. Según estos resultados preliminares se podría hipotetizar que HS-SPME-GC-MS es una técnica de mucha mayor sensibilidad para detectar emisiones de ácido acético en etapas más tempranas de degradación de los soportes de CA, además de cualificar un conjunto de potenciales marcadores de deterioro de manera simultánea.

Se prevé a futuro realizar los análisis sobre un mayor número de muestras envejecidas a tiempos más largos de envejecimiento y a diversas temperaturas y humedades relativas, con el fin de obtener resultados más representativos. Se espera obtener un panorama más amplio acerca del estado de conservación y los productos de degradación emitidos con el auxilio de otras técnicas de diagnóstico micro y no-destructivas, como por ejemplo, la microscopía electrónica de barrido y la espectroscopia infrarroja. Otras etapas a futuro contemplan la aplicación *in situ* de las metodologías desarrolladas sobre muestras de CA de valor patrimonial para, de esta forma, contribuir al diseño y desarrollo de estrategias ambiental y económicamente sustentables de conservación preventiva tendientes a minimizar los riesgos a los que este tipo de materiales son susceptibles.

Para finalizar, si bien la etapa experimental fue realizada con negativos fotográficos de CA, se entiende que tanto los resultados como la metodología desarrollada en esta investigación pueden ser extrapolados a otros especímenes fotográficos de CA u otros objetos de interés patrimonial constituidos por este material.

Agradecimientos

Agradecemos a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT-2017-1253) y al Getty Conservation Institute por el apoyo económico; y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas doctorales otorgadas.

Referencias bibliográficas

- Adelstein, P. Z., Reilly, J. M., Nishimura, D. W., Erbland, C. J. y Bigourdan, J. L. (1995). Stability of Cellulose Ester Base Photographic—Film: Part V Recent Findings. *SMPTE Journal*, 9.
- Ahmad, I. R., Cane, D., Townsend, J. H., Triana, C., Mazzei, L. y Curran, K. (2020). Are we overestimating the permanence of cellulose triacetate cinematographic films? A mathematical model for the vinegar syndrome. *Polymer Degradation and Stability*, 172, 109050. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109050>
- Allen, N. S., Edge, M., Rorie, C. V., Jewitt, T. S. y Appleyard, J. H. (1988). The Degradation and Stabilization of Historic Cellulose Acetate/Nitrate Base Motion-picture Film. *The Journal of Photographic Science*, 36(3), 103-106. <https://doi.org/10.1080/00223638.1988.11736978>
- Bereijo, A. (2004). The conservation and preservation of film and magnetic materials (1): Film materials. *Library Review*, 53(6), 323-331. <https://doi.org/10.1108/00242530410544411>
- Bigourdan, J. L. y Reilly, J. M. (2000). Effectiveness of Storage Conditions in Controlling the Vinegar Syndrome: Preservation Strategies for Acetate Base Motion-Picture Film Collections. En M. Aubert y R. Billeaud (Eds.), *Image and Sound Archiving and Access: the Challenges of the 3rd Millennium*. Proceedings of the Joint Technical Symposium (pp. 14-34).
- Calmes, A. (1991). Plastics found in archives. *Saving the Twentieth Century, The Conservation of Modern Materials*. Proceedings of a Conference Symposium '91, Ottawa, pp. 95-102.
- Carter, E. A., Swarbrick, B., Harrison, T. M. y Ronai, L. (2020). Rapid identification of cellulose nitrate and cellulose acetate film in historic photograph collections. *Heritage Science*, 8(1), 51. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00395-y>
- Ciliberto, E., Gemmellaro, P., Iannuso, V., La Delfa, S., Urso, R. G. y Viscuso, E. (2013). Characterization and Weathering of Motion-picture Films with Support of Cellulose Nitrate, Cellulose Acetate and Polyester. *Procedia Chemistry*, 8, 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2013.03.023>
- Coelho, C., Relvas, C., Costa, S., Caldeira, A. T. y Ferreira, T. (2014). Analytical and microbiological characterization of 20th century photographic negatives. *Science, Technology and Cultural Heritage*, 235-242.
- Cucci, C., Bartolozzi, G., Marchiafava, V., Picollo, M. y Richardson, E. (2016). Study of semi-synthetic plastic objects of historic interest using non-invasive total reflectance FT-IR. *Microchemical Journal*, 124, 889-897. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.06.010>

- Curran, K. y Strlič, M. (2015). Polymers and volatiles: Using VOC analysis for the conservation of plastic and rubber objects. *Studies in Conservation*, 60(1), 1-14. <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000125>
- Curran, K., Underhill, M., Gibson, L. y Strlič, M. (2016). The Development of a SPME-GC/MS Method for the Analysis of VOC Emissions from Historic Plastic and Rubber Materials. *Microchemical Journal*, 124. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.027>
- Curran, K., Underhill, M., Grau Bové, J., Fearn, T., Gibson, L. y Strlič, M. (2018). Classifying Degraded Modern Polymeric Museum Artefacts by Their Smell. *Angewandte Chemie International Edition*. 57. <https://doi.org/10.1002/anie.201882561>
- de Freitas, R. R. M., Senna, A. M. y Botaro, V. R. (2017). Influence of degree of substitution on thermal dynamic mechanical and physico-chemical properties of cellulose acetate. *Industrial Crops and Products*, 109, 452-458. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.08.062>
- Derrick, M. R., Stulik, D. y Landry, J. M. (1999). *Infrared spectroscopy in conservation science*. The Getty Conservation Institute.
- Giachet, M. T., Schilling, M., Mazurek, J., Richardson, E., Pesme, C. y Khanjian, H. (2014). Characterization of chemical and physical properties of animation cels from the Walt Disney. *Animation Research Library*. 11.
- Grøntoft, T., Lankester, P. y Thickett, D. (2015). Reduction of acidic pollutant gases inside showcases by the use of activated carbon adsorbers. *e-Preservation Science*, 12, 28-37.
- Jia, Z., Li, Y., Qi, Y., Zhou, Y., Hu, D., Chao, X., Xing, H. y Li, J. (2020). Study on microbubble of cellulose acetate microfilm of the Republic of China (AD 1912-1949) collected in the Second Historical Archives of China. *Heritage Science*, 8(1), 29. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00374-3>
- Kammer, J., Truong, F., Boissard, C., Soulié, A.-L., Dupont, A.-L., Simon, L., Gros, V. y Lavédrine, B. (2021). Quantitative and qualitative assessment of VOCs emitted from cellulose acetate movie films by PTR-ToF-MS. *Journal of Cultural Heritage*, 47, 50-58. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.09.004>
- Kearney, M., Parkin, I., Townsend, J. H., Hidalgo, M. y Curran, K. (2018). Characterisation of VOCs Surrounding Naum Gabo's Construction in Space 'Two Cones', (Tate) by in situ SPME GC-MS Monitoring. *Studies in Conservation*, 63(sup1), 369-371. <https://doi.org/10.1080/00393630.2018.1486530>
- Lavedrine, B. (2009). *Photographs of the Past. Process and Preservation*. The Getty Conservation Institute.

- Littlejohn, D., Pethrick, R., Quye, A. y Ballany, J. (2013). Investigation of the degradation of cellulose acetate museum artefacts. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 416-424. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.023>.
- Liu, L., Gong, D., Bratasz, L., Zhu, Z. y Wang, C. (2019). Degradation markers and plasticizer loss of cellulose acetate films during ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 168, 108952. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108952>
- McCormick, K., Schilling, M. R, Giachet, M., Mazurek, J., Khanjian, H. y Learner, T. (2014). Animation cels: Conservation and storage issues. *Objects Specialty Group Postprints*, 21, 251-261.
- Mitchell, G., Higgitt, C. y Gibson, L. (2013). Emissions from polymeric materials: Characterised by thermal desorption-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability*, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.003>.
- Mossman, S. (1991). Plastics in the Science Museum, London: a curator's view. *Saving the Twentieth Century, The Conservation of Modern Materials*. Proceedings of a Conference Symposium '91, Ottawa, pp. 25-36.
- Nishimura, D. (2015). Strategies for the Storage of Cellulose Acetate Film. *Topics in Photographic Preservation*, 16, 239-244.
- Nunes, S., Ramacciotti, F., Neves, A., Angelin, E. M., Ramos, A. M., Roldão, É., Wallaszkovits, N., Armijo, A. A. y Melo, M. J. (2020). A diagnostic tool for assessing the conservation condition of cellulose nitrate and acetate in heritage collections: Quantifying the degree of substitution by infrared spectroscopy. *HeritageScience*, 8(33), 1-14. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00373-4>
- Pavao, L. (2001). *Conservación de Colecciones de Fotografías*. Editorial Comares.
- Poole, F. C. (1999). Basic Strategies for Film Preservation in Libraries. *Technical Services Quarterly*, 16(4), 1-10. https://doi.org/10.1300/J124v16n04_01
- Quye, A., Littlejohn, D., Pethrick, R. A. y Stewart, R. A. (2011). Investigation of inherent degradation in cellulose nitrate museum artefacts. *Polymer Degradation and Stability*, 96(7), 1369-1376. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.009>
- Ram, A. T. (1990). Archival preservation of photographic films—A perspective. *Polymer Degradation and Stability*, 29(1), 3-29. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(90\)90019-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(90)90019-4)
- Read, P. y Meyer, M. P. (2000). *Restoration of Motion Picture Film*. Butterworth-Heinemann.
- Reilly, J. M. (1993). *IPI Storage Guide for Acetate Film*. Image Permanence Institute.

- Richardson, E., TruffaGiachet, M., Schilling, M. y Learner, T. (2014). Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 231-236. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.001>
- Roldão, É. C. T. C. (2018). *A contribution for the preservation of cellulose esters black and white negatives* [Tesis doctoral]. Universidade Nova de Lisboa. <https://run.unl.pt/handle/10362/59914>
- Sandu, I. C. A., Schäfer, S., Magrini, D., Bracci, S. y Roque, C. A. (2012). Cross-Section and Staining-Based Techniques for Investigating Organic Materials in Painted and Polychrome Works of Art: A Review. *Microscopy and Microanalysis*, 18(4), 860-875. <https://doi.org/10.1017/S1431927612000554>
- Schilling, M., Bouchard, M., Khanjian, H., Learner, T., Phenix, A. y Rivenc, R. (2010). Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics. *Accounts of Chemical Research*, 43(6), 888-896. <https://doi.org/10.1021/ar1000132>
- Shashoua, Y. (2008). *Conservation of plastics: Materials science, degradation and preservation* (1st ed.). Elsevier/Butterworth-Heinemann.
- Then, E. y Oakley, V. (1993). A survey of plastic objects at the Victoria & Albert Museum. *V&A Conservation Journal*, (6), 11-14.
- Walsh, B. (1995). Identification of Cellulose Nitrate and Acetate Negatives. *Topics in Photographic Preservation*, 6, 80-97.
- Willet, L., Newnham, M. y Nel, P. (2015). Preliminary testing of tea leaves as alternative adsorbants for preserving early cellulosic motion picture film. *AICCM Bulletin*, 36(2), 97-104. <https://doi.org/10.1080/10344233.2015.1111641>

Biografía de las autoras y el autor

Rocío López. Licenciada en Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural (EAyP-UNSAM). En la actualidad es becaria doctoral del CONICET con lugar de trabajo en la EAYP (UNSAM). Sus investigaciones combinan estudios macroscópicos, microscópicos y químico analíticos para contribuir al desarrollo de metodologías de diagnóstico micro- y no invasivas para la conservación preventiva y sustentable de soportes flexibles fotográficos y audiovisuales.

Laura Antonella Buongarzoni. Licenciada en Biotecnología (IIB-UNSAM) y Licenciada en Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural (EAyP-UNSAM). En la actualidad es becaria doctoral del CONICET. Sus investigaciones se centran en el desarrollo de técnicas y metodologías de muestreo no invasivas como la Microextracción en fase sólida (SPME) para contribuir al conocimiento de la degradación material de los bienes culturales, con especial énfasis en materiales poliméricos modernos.

Ana María Morales. Médica (UBA). Profesora adjunta en la Licenciatura de Conservación y Restauración del Patrimonio Cultural y en la Licenciatura de fotografía (EAyP-UNSAM). Actualmente es conservadora restauradora del Centro TAREA y del Museo Histórico Nacional. Sus investigaciones están dirigidas hacia la caracterización de materiales fotográficos y sus procesos de deterioro.

Marcos Tascon (EAyP, 3IA, Investigador Asistente CONICET). Licenciado en Química y Doctor en Química (UNLP). Profesor Adjunto (UNSAM). Sus investigaciones se centran en el desarrollo de tecnologías y metodologías en química analítica aplicadas al estudio de los patrimonios.