



**HAL**  
open science

## Characterisation of degraded paper in the field of cultural heritage using SEC/MALS and CE/ESI-MS

Anne-Laurence Dupont

► **To cite this version:**

Anne-Laurence Dupont. Characterisation of degraded paper in the field of cultural heritage using SEC/MALS and CE/ESI-MS. XVIII Congreso Internacional de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad de Granada, Nov 2011, Granada, Spain. hal-01151374

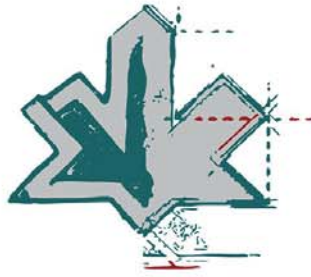
**HAL Id: hal-01151374**

**<https://hal.science/hal-01151374>**

Submitted on 13 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales



*18th International Meeting on Heritage Conservation*



## Libro de Actas

Ana María López Montes Francisco Collado Montero Víctor Medina Flórez  
Teresa Espejo Arias Ana García Bueno  
(Eds.)



Granada,  
9 - 11 Noviembre 2011

© de los textos y las ilustraciones: sus autores.

**Editores científicos:** Ana M<sup>a</sup> López Montes, Francisco Collado Montero, Víctor Medina Flórez, Teresa Espejo Arias, Ana García Bueno.

**Diseño y maquetación de la portada:** Domingo Campillo García.

**Diseño, maquetación y contenidos de la página web:**  KLEIN<sup>A</sup>, Ana M<sup>a</sup> López Montes y Domingo Campillo García.

[www.congresointernacionalconservacion.es](http://www.congresointernacionalconservacion.es)

**Revisión originales y prueba:** Ana M<sup>a</sup> López Montes, Francisco Collado Montero, Víctor Medina Flórez, Teresa Espejo Arias, Ana García Bueno.

**Edita:** Universidad de Granada.

**Depósito Legal:** GR 4206-2011

**ISBN:** 978-84-338-5339-4



### **COMITÉ DE HONOR**

Presidencia de Honor: S.M. La Reina Doña Sofía

Don Ángel Gabilondo Pujol - Ministro de Educación

Don Paulino Plata Cánovas – Consejero de Cultura de la Junta de Andalucía

Don José Torres Hurtado - Excmo. Sr. Alcalde de Granada

Don Francisco González Lodeiro - Excmo. y Magfco. Sr. Rector de la Universidad de Granada

Don Rafael Rodrigo Montero - Presidente del Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Doña Francisca Pleguezuelos Aguilar - Gerente del Consorcio del Milenio Reino de Granada

### **COMITÉ ORGANIZADOR PERMANENTE**

Víctor Medina Flórez – Catedrático de Restauración de la Universidad de Granada

Pilar Roig Picazo – Catedrática de Restauración de la Universidad Politécnica de Valencia

Mariano Nieto Pérez – Restaurador del Instituto del Patrimonio Cultural de España

Francisco Aquillo Torres – Catedrático de Restauración de la Universidad de Sevilla

Teresa Escohotado Ibor – Catedrática de Pintura de la Universidad del País Vasco

### **COMITÉ ORGANIZADOR EJECUTIVO**

Presidente: Víctor Medina Flórez. Dpto. Pintura, Universidad de Granada

Secretaria: Ana María López Montes. Dpto. Pintura, Universidad de Granada

Tesorero: Francisco Collado Montero. Dpto. Pintura, Universidad de Granada

Vocal: Ana García Bueno. Dpto. Pintura, Universidad de Granada

Vocal: Teresa Espejo Arias. Dpto. Pintura, Universidad de Granada

## **COMITÉ ASESOR**

Pilar Aranda Ramírez - Fundación Euroárabe

Amadeo Benavent Climent - Escuela Técnica Superior de Arquitectura Universidad de Granada

Juan Calatrava Escobar - Escuela Técnica Superior de Arquitectura Universidad de Granada

Carolina Cardell Fernández – Universidad de Granada

Emilio Herrera Cardenete - Colegio Oficial de Arquitectos de Granada COAGRA

Joaquín Casado de Amezúa Vázquez - Colegio Oficial de Arquitectos de Granada COAGRA

Juan Manuel Cid Muñoz - Fundación El Legado Andalusí

Inmaculada Cortés Martínez - Fundación El Legado Andalusí

Giuseppe Cultrone - Centro Internacional para la Conservación del Patrimonio CICOP y Universidad de Granada

Román Fernández Baca - Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico IAPH

Francisco Javier Gallego Roca - Escuela Técnica Superior de Arquitectura Universidad de Granada

Manuel Garzón Martín - FERMASA

Mónica Martín - FERMASA

Roser Martínez-Ramos e Iruela - Colegio Oficial de Arquitectos de Granada COAGRA

Eduardo Molina Piernas - Centro Internacional para la Conservación del Patrimonio CICOP y Universidad de Granada

Joaquín Passolas Colmenero - Forum UNESCO

Manuel Piñeiro Souto - Fundación Instituto Euroárabe

Javier Ruipérez Canales - Fundación Euroárabe

Cesáreo Sáiz Jiménez - Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla CSIC

Leonardo Sánchez-Mesa Martínez - Secretariado de Patrimonio Universidad de Granada

Eduardo Sebastián Pardo - Centro Internacional para la Conservación del Patrimonio CICOP y Universidad de Granada

María del Mar Villafranca Jiménez - Patronato de la Alhambra y el Generalife

## **COMITÉ CIENTÍFICO**

Antonio Almagro Gorbea - Escuela de Estudios Árabes de Granada, CSIC

Francisco Arquillo Torres - Dpto. de Pintura, Universidad de Sevilla

Raniero Baglioni - Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla

Rafael Barranco Vela - Dpto. de Derecho Administrativo, Universidad de Granada

Ignacio Bosch Reig - Dpto. de Proyectos Arquitectónicos, Universidad Politécnica de Valencia

Jacques Castaing - C2RMF-CNRS, Museo del Louvre, París

Teresa Doménech Carbó - Dpto. Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia

Anne-Laurence Dupont - Centre de Recherche sur la Conservation des Collections CRCC-CNRS, París

Teresa Escohotado Ibor - Dpto. Pintura, Universidad del País Vasco

Francisco Javier Gallego Roca – Dpto. de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Granada

Salvador García Fortes - Dpto. Pintura, Universidad de Barcelona

Jorge García Gómez-Tejedor - Museo Reina Sofía, Madrid

María José González López - Dpto. de Pintura. Universidad de Sevilla

M<sup>a</sup> del Mar González González - Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, Sevilla

Emilio Herrera Cardenete – Dpto. de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Granada

M<sup>a</sup> Carmen Hidalgo Brinquis - Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid

Yasmine Khan - Biblioteca del Congreso, Washington

Francisco Lamolda Álvarez - Patronato de la Alhambra y el Generalife

Roser Martínez-Ramos e Iruela - Colegio Oficial de Arquitectos de Granada

Araceli Montero Moreno - Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico, Sevilla

María Antonia Moreno Cifuentes - Museo Arqueológico Nacional, Madrid

Enrique Moreno Peláez - Fábrica Nacional de Moneda y Timbre-Real Casa de la Moneda, Madrid

Salvador Muñoz Viñas - Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia

Julio Navarro Palazón - Escuela de Estudios Árabes de Granada, CSIC

Mariano Nieto Pérez - Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid

Antonio Orihuela Uzal - Escuela de Estudios Árabes de Granada, CSIC.

Enrique Parra Crego - Universidad Alfonso X el Sabio, Madrid

Carmen Pérez García - Directora Gerente del Institut Valencià de Conservació i Restauració de Béns Culturals, Valencia

José Luis Pérez Rodríguez - Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla, CSIC

Cheryl Porter - Investigadora independiente, Inglaterra

Pilar Roig Picazo - Dpto. de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Universidad Politécnica de Valencia

Margarita San Andrés Moya - Dpto. Restauración, Universidad Complutense de Madrid

Arsenio Sánchez Hernanpérez - Biblioteca Nacional de España, Madrid

Leonardo Sánchez-Mesa Martínez – Dpto. Derecho Administrativo y Secretariado de Patrimonio  
Universidad de Granada

Pilar Sedano Espín - Museo del Prado, Madrid

M<sup>a</sup> Asunción Torres López - Dpto. de Derecho Administrativo, Universidad de Granada

M<sup>a</sup> Ángeles Villegas Broncano - Centro de Ciencias Humanas y Sociales, CSIC, Madrid

### ***COORDINADORES DEL COMITÉ CIENTÍFICO:***

Rosario Blanc García - Dpto. de Química Analítica, Universidad de Granada

Francisco José Collado-Montero - Dpto. de Pintura, Universidad de Granada

Joaquín Casado de Amezúa Vázquez – Dpto. de Expresión Gráfica Arquitectónica y en la Ingeniería

Jorge Alberto Durán Suárez - Dpto. de Escultura, Universidad de Granada

Teresa Espejo Arias - Dpto. de Pintura, Universidad de Granada

Ana García Bueno - Dpto. de Pintura, Universidad de Granada

María José González López – Dpto. de Pintura, Universidad de Sevilla

Ana María López Montes - Dpto. de Pintura, Universidad de Granada

Víctor Jesús Medina Flórez - Dpto. de Pintura, Universidad de Granada

### ***COMITÉ LOGÍSTICO***

Ana Isabel Calero Castillo - Universidad de Granada

M<sup>a</sup> Esther Castillo Valdivia - Universidad de Granada

Elena Esteban Garrido – Universidad de Granada

Ariadna Hernández Pablos - Universidad de Granada

Olimpia López Cruz – Universidad de Granada

Natalia Tello Burgos – Universidad de Granada

## CHARACTERISATION OF DEGRADED PAPER IN THE FIELD OF CULTURAL HERITAGE USING SEC/MALS AND CE/ESI-MS

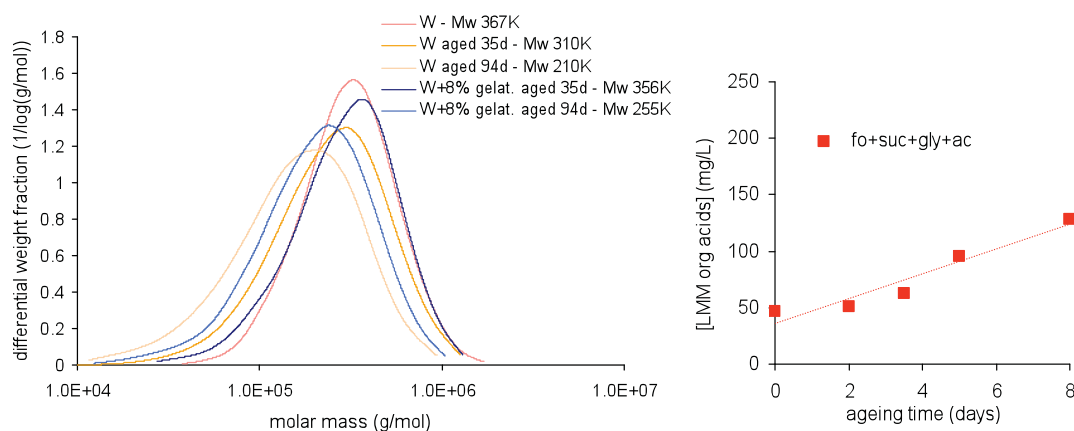
**ANNE-LAURENCE DUPONT**

Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC),

Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN), Paris.

Better understanding the parameters influencing the durability of historic papers and lignocellulosic materials in general is a fundamental area of research in the field of preservation of historic paper-based artefacts. The state of degradation of cellulose determines the mechanical properties of paper, which ultimately is the criterion to be related to the useful lifespan of paper. The main cause of decay of paper is its acid content in combination with time and conditions of exposure, as upon ageing cellulose undergoes acid catalysed hydrolysis and oxidation reactions.

The macromolecular characterisation of cellulose is thus a pivotal aspect in the research and sensitive analytical methods have to be developed to possibly enable diagnostics of the alteration levels with application to historic objects. In that respect, size-exclusion chromatography (SEC) is a technique of choice because it is very sensitive to evidence early degradation. Coupled on-line with multi-angle light scattering (MALS) detection, the information on the molar mass and the size distributions, as well as the polydispersity of a polymer is



Left. Molar mass distribution graphs of cellulose from Whatman no. 1 paper(W), with and without gelatine sizing, unaged and aged (analysis SEC/MALS/DRI). Right. Quantitation of the low molar mass organic acids present in woodpulp paper (75% groundwood, 25% softwood cellulose) unaged and aged (analysis CE/UV).

extremely precise as absolute values of the molar mass averages are determined.



The unique advantage of MALS experiments in chromatography mode is that no calibration is required. SEC/MALS thus provides a fine and accurate characterisation of cellulose upon dissolution of paper in an appropriate solvent (lithium chloride/N,N-dimethylacetamide).

Another aspect to be considered for the comprehensive study of the deterioration of cellulosic cultural heritage relates to the by-products and fragments from paper degradation. A large part of the molecules formed have low-molar mass, and depending on which polymer they originate from in the paper (cellulose, hemicelluloses, lignin), they are aliphatic and aromatic compounds with carbonyl, and carboxyl functionalities, and carbohydrates. Due to sampling constraints, a primary aim in the field of cultural heritage preservation science is to establish useful micro-destructive, and whenever possible non-invasive, methodologies.

As material sampling is often unavoidable, these techniques should evolve towards sample miniaturisation. Capillary electrophoresis (CE) is well adapted to minute amounts of sample. The performance of this technique in terms of selectivity, efficiency and resolving power is even enhanced when coupled to high sensitivity detectors such as mass spectrometers (MS), which provide molar mass ( $m/z$ ) and some structural information. CE/ESI-MS (electrospray ion source) in particular is especially adapted for the analysis of complex samples.

In this lecture, applications of the use of SEC/MALS, CE/UV and CE/ESI-MS for the characterisation of paper degradation in the field of paper conservation science will be given. These include the study of the impact of gelatine sizing in paper during ageing [1,2], the degradation occurring at the wet/dry interface resulting in tideline formation [3], and the characterisation of historic and artificially aged papers of diverse origin [4,5].

## References

- [1] Dupont, A.-L. "Study of the degradation of gelatin in paper upon aging using aqueous size-exclusion chromatography". *J. Chromatogr. A* 950 (2002) 113-124.
- [2] Dupont, A.-L. Daniels, V., Donithorne, A and Smith, P. eds, The role of gelatine/alum sizing in the degradation of paper: a study by size-exclusion chromatography in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide using multiangle light scattering detection. Contributions to the Baltimore Congress (2002), International Institute for Conservation, 2002, 59-64.
- [3] Souguir, Z., Dupont, A.-L., de la Rie, E. R. "Formation of brown lines in paper: characterisation of cellulose degradation at the wet-dry interface". *Biomacromolecules* 9 (9) (2008), 2546–2552.
- [4] Dupont, A.-L., Egasse, C., Morin A., Vasseur, F. "Comprehensive characterisation of cellulose- and lignocellulose- degradation products in aged papers: Capillary zone electrophoresis of low-molar mass organic acids, carbohydrates, and aromatic lignin derivatives". *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 1-16.