

Popieriaus plovimas, neutralizavimas ir šarminimas vandeniniuose tirpaluose

Restauruojant ar konservuojant dokumentus, restauratoriai dažnai susiduria su rūgščių pašalinimo iš popieriaus problema, kurią seniai nagrinėja ir su restauravimu susiję mokslininkai. Daugelyje darbų aptariami įvairūs popieriaus plovimo ir neutralizavimo metodai, vardijami jų privalumai bei trūkumai. Nagrinėjami ir lyginami ne tik dirbtinai sendinamo popieriaus savybių kitimai, bet pasitelkiami ir "istoriniai įrodymai" – mūsų dienas pasiekusio senojo popieriaus charakteristikos.

Duomenų apie tai, kad popieriaus amžių labai sutrumpina jame esančios rūgštys, atsirado jau 19 – to amžiaus pabaigoje. Jie padėjo išaiškinti, kodėl vienos rūšies popierius išlieka tvirtas ilgiau negu kitos rūšies arba kitokiomis sąlygomis saugotas popierius. Tokie duomenys padėjo susieti popieriaus ilgaamžiškumą su jo rūgštingumu. Nors esti išimčių, tačiau tyrimai rodo, kad, iš popieriaus pašalinus rūgštis, jo amžius pailgėja. Šią temą pirmasis išvystė amerikietis William James Barrow.

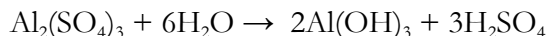
W. J. Barrow veikla yra žinoma nuo 1932 metų. Pirmieji jo darbai atlikti JAV Virdžinijos valstijos Ričmondo miesto bibliotekoje. Ketvirtojo dešimtmečio pabaigoje jis išrado sunykusių dokumentų tvirtinimo būdą, laminuojant juos celiuliozės acetato plėvele. Taip popierius būdavo sutvirtinamas, o teksto ryškumas nenukentėdavo. Tačiau laminuotas popierius vis dėlto suirdavo, todėl W. J. Barrow padarė išvadą, kad pagrindinė irimo priežastis yra pačiame popieriuje, ir ėmė ieškoti šios problemos sprendimo būdų. Tyrimais buvo įrodyta, kad stabilus yra silpnai šarminės arba neutralios reakcijos popierius, o jam rūgštėjant – tvirtumas prarandamas. Norint nustatyti popieriaus ilgaamžiškumą, jis buvo dirbtinai sendinamas, o tvirtumui apibūdinti buvo lyginami atsparumo lankstymui rodikliai. Buvo tiriami ir senojo popieriaus pavyzdžiai: matuotas jų rūgštingumas bei mechaninis atsparumas. Kaip ir tikėtasi, pagrindinės senojo ir tokios pat sudėties dirbtinai pasendinto popieriaus savybės buvo panašios.[1]

W. J. Barrow pasiūlė popieriaus neutralizavimo bei šarminimo metodą, tyrė šarmino popieriaus savybes ir jų kitimą popierių sendinant. Buvo įrodyta, kad rūgštingumas - viena svarbiausių popieriaus irimo priežasčių. Kitų faktorių (pvz., fotocheminės destrukcijos) įtaka pasaulio bibliotekų ir archyvų fonduose saugomų dokumentų irimui yra žymiai mažesnė.

Popieriaus rūgštėjimas

Popieriaus rūgštėjimo priežastys labai įvairios. Jos priklauso nuo popierių sudarančių komponentų ir aplinkoje esančių junginių, kuriems skylant, jungiantis ar kaip kitaip kintant, gali susidaryti organinių ir neorganinių rūgščių.

Viena priežasčių – įklijinimui naudojamos medžiagos. Senojo popieriaus įklijinimui buvo naudojamas krakmolos arba gyvūninės kilmės klijai – dažniausiai želatina. Norint, kad įklijintas popierius būtų atsparesnis drėgmei, 17 – to amžiaus pabaigoje kartu su želatinos klijais į popieriaus masę imta dėti alūno – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ -, kuriam hidrolizuojantis susidaro sieros rūgštis. Paplitus mašiniam popieriaus gamybos būdai, pakito ir įklijinimo būdas. 1807 metais popierių pradėta įklijinti kanifolija. Tai per visą popieriaus gamybos istoriją plačiausiai naudotas įklijinimas, kai kanifolija yra dedama į popieriaus masę dar prieš liejimą. Taip įklijinant reikalinga rūgšti terpė, todėl dedama aliuminio sulfato, nes kanifolijos dalelės popieriaus masėje tik tokiomis sąlygomis yra elektrostatiškai pritraukiamos prie plaušų ir kartu su jais nusėda ant liejimo sieto. Kai suformuotas popieriaus lakštas džiovinamas, dalelės išsilydo, todėl kanifolija išplinta visu plaušo paviršiumi, jį visą padengdama. Su kanifolija į popierių patekęs aliuminio sulfatas drėgnoje aplinkoje hidrolizuojamas:

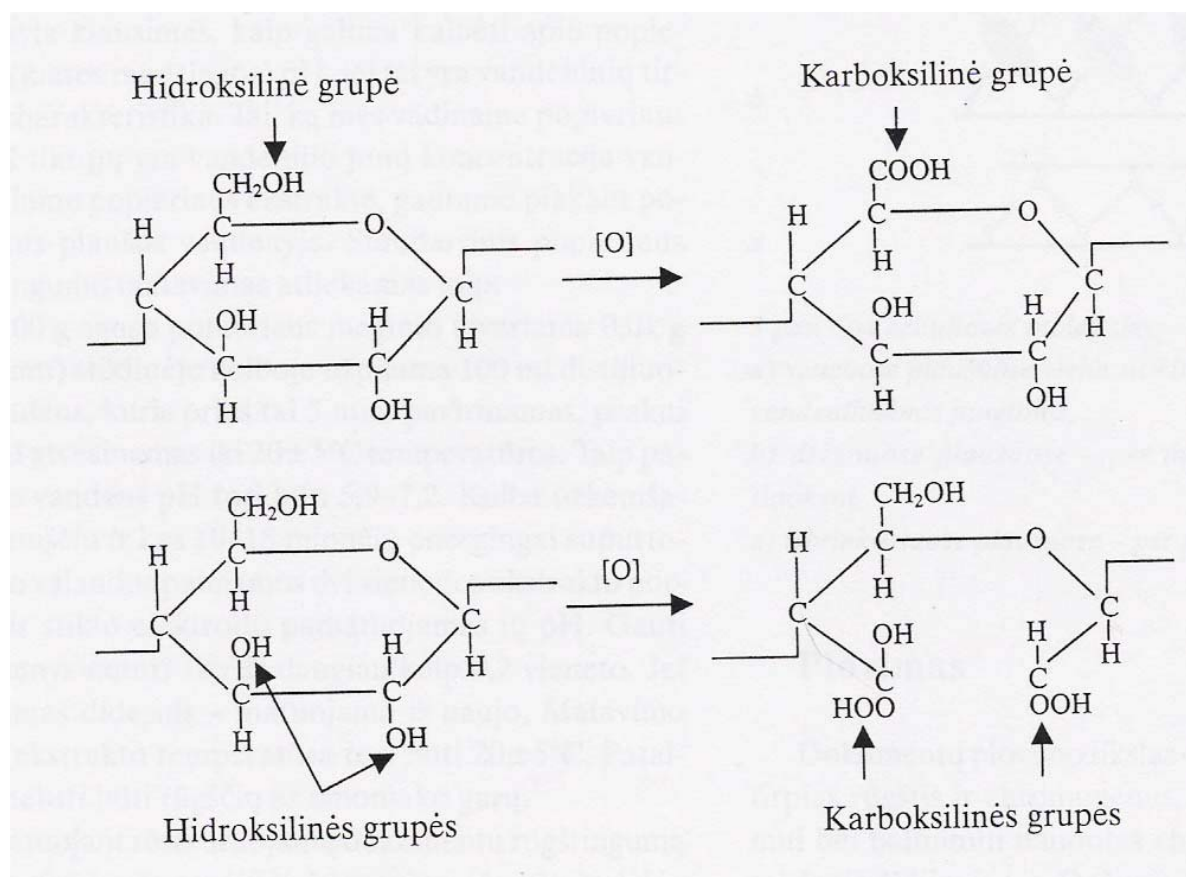


Dėl šios reakcijos popieriuje kaupiasi sieros rūgštis.

Popieriaus rūgštėjimą gali lemti ir aplinkos, kurioje jis saugomas, faktoriai. Popierius – porėta medžiaga, galinti absorbuoti ore esančias dujines medžiagas. Pramoninių miestų ore yra sieros dioksido, azoto oksidų (jų išsiskiria su automobilių išmetamosiomis dujomis), chloro ir kitų dujinių junginių. Dėl reakcijos su aplinkos drėgme, popieriuje gali susidaryti azoto ar druskos rūgščių. Sieros dioksido poveikiu popieriui pirmą kartą susidomėta Anglijoje 19– to amžiaus pabaigoje, kai buvo pastebėta, kad pramoninių miestų bibliotekose ir archyvuose saugomi dokumentai sensta sparčiau. Sieros dioksida, kurio atmosferoje paprastai būna daugiau negu kitų teršalų, popierius sugeria ypač intensyviai. Jei toks popierius laikomas drėgnoje aplinkoje, jame kaupiasi sieros rūgštis:



Veikiant oksidatoriams – ozonui, peroksidams, kai kuriems balikliams - popierių sudarančios celiuliozės molekulių hidroksilinės grupės (-OH) gali būti oksiduotos. Taip pačioje celiuliozės molekulėje atsiranda protonų donorų – karboksilinių grupių (-COOH).

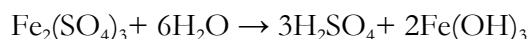


1 pav. Celiuliozės oksidacija

Ypač sparčiai sensta ir rūgštėja popierius, pagamintas iš medienos masės. Mat jo pluošte esantis ligninas - chemiškai nestabili medžiaga, kuriai oksiduojantis ir skylant susidaro organinės rūgštys.

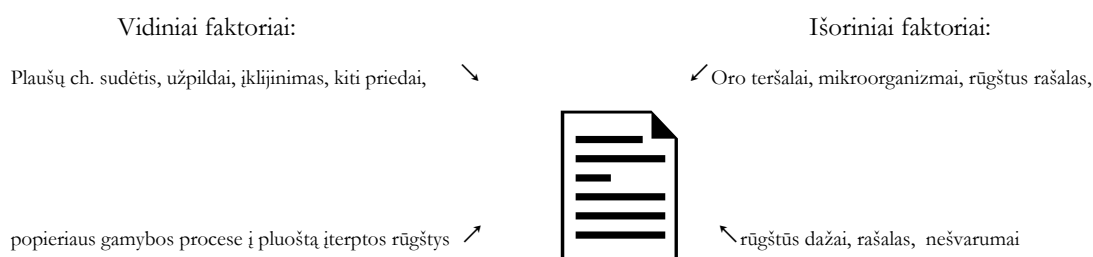
Iš medienos masės gaminant celiuliozės pluoštą, ligninui atskirti ir pluoštui balinti naudojami įvairūs cheminiai reagentai (rūgštys, šarmai, chloras, jo junginiai ir kt.). Jei iš tokio pluošto nepašalinus chemikalų pagaminamas popierius – jis sparčiai rūgštėja ir greitai ima irti.

Kuriant dokumentus, popierius išmarginamas įvairiais dažais, rašalu ar kitomis medžiagomis. Laikui bėgant jis gali rūgštėti ir irti dėl tose medžiagose esančių junginių poveikio. Be to, rūgščių gali susidaryti ir dėl sąveikos su aplinkoje esančiais junginiais. Pavyzdžiui, geležies – galo rašalu rašytų rankraščių popieriuje sieros rūgšties gali atsirasti drėgnoje aplinkoje hidrolizuojantis vienam rašalo komponentų – geležies sulfatui:



Netinkamai saugant ir neteisingai naudojantis dokumentais, ant jų gali patekti įvairių rūgščios prigimties nešvarumų, gali kauptis rūgštys, kurias savo gyvybinės veiklos procese išskiria mikroorganizmai.

Vadinasi, popieriaus rūgštėjimą nulemia tiek išoriniai, tiek ir vidiniai faktoriai [2-6].



2 pav. Popieriaus rūgštėjimą lemiantys faktoriai

Vadinasi, popieriuje aptinkamos rūgštys gali būti:

- į pluoštą įterptos popieriaus gamybos metu;
- susidariusios irstant celiuliozei ar kitiems pluošto komponentams;
- susidariusios popieriui absorbavus aplinkos teršalus;
- patekusios į popierių iš rūgščios prigimties rašalo, dažų, nešvarumų;
- susidariusios dėl mikroorganizmų gyvybinės veiklos.

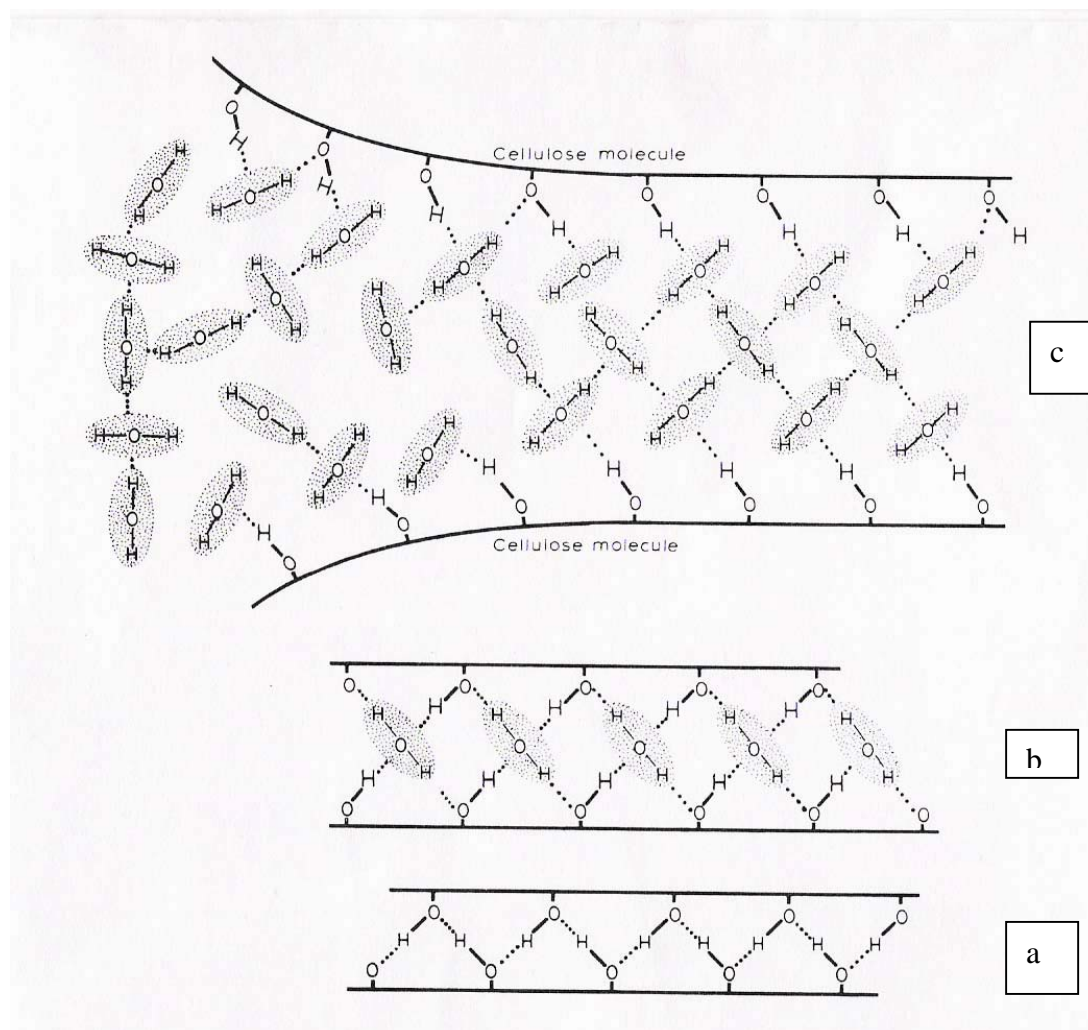
Rūgščių kiekis popieriuje nusakomas pH dydžiu. Nesusipažinusiems su popieriaus konservavimo terminais, kyla klausimas, kaip galima kalbėti apie popieriaus (kietos medžiagos) pH, jei tai yra vandeninių tirpalų charakteristika. Tai, ką mes vadiname popieriaus pH, iš tikrųjų yra vandenilio jonų koncentracija vandeniniame popieriaus ekstrakto, gautame plakant popieriaus plaušus vandenyje. Standartinis popieriaus rūgštingumo matavimas atliekamas taip:

2,00 g sauso popieriaus mėginio (sveriama 0,01 g tikslumu) stiklinėje kolboje užpilama 100 ml distiliuoto vandens, kuris prieš tai 5 minutes yra pavirinamas, o po to greitai atvėsinamas iki $20 \pm 5^\circ \text{C}$ temperatūros. Taip paruošto vandens pH turi būti 5,9 – 7,2. Kolba užkemšama kamščiu ir kas 10 – 15 minučių energingai supurtoma. Po valandos paimamos dvi vienodos ekstrakto porcijos ir stiklo elektrodu pamatuojamas jų pH. Gauti duomenys neturi skirtis daugiau kaip 0,2 vieneto. Jei skirtumas didesnis – matuojama iš naujo. Matavimo metu ekstrakto temperatūra turi būti $20 \pm 5^\circ \text{C}$. Patalpoje neturi būti rūgščių ar amoniako garų [7].

Matuojant restauruojamų dokumentų rūgštingumą, beveik niekada nėra galimybės paimti du gramus mėginio, todėl jo imama mažiau ir matuojama mikrocelėje. Norint kuo tiksliau įvertinti matavimo rezultata, naudinga žinoti, kokia paklaida gali būti tarp standartinio

matavimo ir matavimo mikrocelėje rezultatų. Be to, reikia atkreipti dėmesį ir į matavimui naudojamo distiliuoto vandens pH.

Popieriaus rūgštingumo matavimas paremtas tuo, kad jame esančios rūgštys ir rūgštūs popieriaus irimo produktai išekstrahuojami vandeniu. Vadinasi, norint rūgštis iš popieriaus pašalinti, reikia jį apdoroti vandeniu – vienaip ar kitaip išplauti. Plaunant celiuliozės plaušai absorbuoja vandenį ir išbrinksta. Plaušams išbrinkus, tarp celiuliozės molekulių įsiterpia vandens molekulės, sudarydamos sąlygas pasišalinti tirpiems junginiams. Nė vienas iš įprastų tirpiklių nebrinkina celiuliozės plaušų taip, kaip vanduo, todėl dažniausiai naudojamas ir didžiausią rūgščių kiekį iš popieriaus pašalinantis metodas yra plovimas vandenyje.



3 pav. Dvi gretimos celiuliozės molekulės: a) sausuose plaušuose susijungusios vandeniliniiais ryšiais; b) drėgnuose plaušuose – per monomolekulinį vandens sluoksnelį; c) išbrinkusiuose plaušuose – per vandens molekules [8].

Plovimas

Dokumentų plovimo tikslas – pašalinti iš popieriaus tirpias rūgštis ir chromogenus, išplauti purvą ar valymui bei balinimui naudotas chemines medžiagas, atmirkyti užklijas ir t. t. Dažnai vanduo padeda atstatyti ryšius tarp celiuliozės molekulių, todėl po plovimo popierius gali tapti elastingesnis, tvirtesnis [9]. Plovimas – negrįžtamas procesas, kurio metu vanduo ar

jame esantys priedai veikia visus dokumentą sudarančius elementus (plaušus, klijus, užpildus, dažus, rišiklius). Sprendžiant, ar tikslinga dokumentą plauti, visada reikia turėti omenyje, kokia gali būti tokio apdorojimo nauda ir kokie galimi laikmenos ar teksto pažeidimai.

Dėl plaušus brinkinančio poveikio geriausiai popierius yra išplaunamas vandenyje arba vandeniniuose tirpaluose, kur ištirpsta vadinamosios "laisvos" rūgštys – t.y. neorganinės rūgštys ir trumpų grandinių celiuliozės irimo produktai. Pačioje celiuliozės molekulėje esantys protonų donorai – karboksilinės grupės - tokiu būdu iš popieriaus nėra pašalinami, todėl negalima teigti, kad po plovimo popierius yra neutralus. Tam jį dar reikėtų apdoroti šarmo tirpalu. Konservuojant ir restauruojant popierinius dokumentus, reikia turėti omenyje abu rūgštingumo tipus. Pagal popieriaus pluošto sudėtį, jo amžių, gamybos būdą bei atliktų tyrimų duomenis restauratorius kiekvienu atveju turi nuspręsti, kokios gali būti rūgščių atsiradimo priežastys ir kokiais metodais tas rūgštis geriausia pašalinti. Tiek norint išplauti rūgštis, tiek neutralizuoti rūgščias celiuliozės molekulių grupes, labai svarbu, kad vanduo ar šarmo tirpalas prasiskverbtų per visą popieriaus storį ir pasiektų visus plaušus [10]. Tai ne visada paprasta. Kai kurių rūšių popierius nepermirksta net ir ilgai mirkant. Jei vanduo ar šarminis tirpalas neprasiskverbia į popieriaus struktūrą, tai rūgštys lieka popieriuje ir ardo dokumentą. Net jeigu tokį dokumentą šarminsiame, jo paviršiuje nedaug tenusės šarminės medžiagos. Pastaroji greitai sureaguos su likusiomis rūgštimis, ir popieriaus reakcija neilgai teišliks šarminė.

Norint įsitikinti, ar popierius gerai permirksta, popieriaus gabalėliai keletą minučių palaikomi vandenyje. Išėmus po pusę kiekvieno jų apipurškiami alkoholiu. Jei tarp apdorotos alkoholiu ir neapdorotos srities yra skirtumas, vadinasi popierius įmirko blogai. Gerai drėkstantis popierius permirksta greitai, todėl alkoholiu apipurkšta sritis vizualiai nesiskirs nuo neapipurkštosios [11].

Jei popierius nepermirksta, būtina jį papildomai apdoroti. Kai kurie autoriai rekomenduoja naudoti metanolį, tačiau dėl nuodingumo ir panaudotų chemikalų utilizavimo problemų jis nėra priimtinas. Popieriaus įmirkimui pagerinti puikiai tinka etanolis ar izopropanolis. Galima plauti šių alkoholių pridėjus į vandenį. Kokiomis dalimis maišyti alkoholį ir vandenį – taisyklių nėra, nes skirtingų rūšių popierius skirtingai ir drėksta. Iš pradžių patartina pasigaminti tirpalą, kuriame vandens ir alkoholio būtų lygios dalys, t. y. $H_2O : R-OH = 1 : 1$. Įmerkus restauruojamo dokumento kamputį, stebimas rezultatas. Jei popierius nepermirksta – pilama daugiau alkoholio, jei permirksta – alkoholio kiekį galima sumažinti. Tinka toks tirpalas, kuriame popierius permirksta per kelias sekundes. Patikrinus dažų ar rašalo stabilumą, juo apdorojamas visas dokumentas prieš plaunant vandenyje ar šarminiam tirpalu. Permirkę lapai į plovimo vonelę perkeliama nedelsiant, nes labai svarbu, kad tarp sudrėkinimo ir plovimo procesų nebūtų pertraukos, ir alkoholis nespėtų išgaruoti iš popieriaus. Skiestą alkoholį galima naudoti keletui plovimų. Jis tinka net ir tada, kai nuo merkiamo popieriaus šiek tiek pakeičia spalvą (pagelsta, paruduoja), nes po to popierius dar bus plaunamas vandenyje. Alkoholį smarkiai užteršus arba pastebėjus, kad lapai jame nepermirksta – gaminama nauja porcija. Jei popierius permirksta gerai, o vanduo neįsigeria tik atskirose vietose (pvz., pažeistose pelėsių), nebūtina merkti į vonelę visą dokumentą. Pažeistos vietos apipurškiamos arba patamponuojamos alkoholiu, ir dokumentas nedelsiant plaunamas [11].

Popieriniai dokumentai gali būti plaunami distiliuotame vandenyje, jonitais demineralizuotame vandenyje, pašarminame distiliuotame ar demineralizuotame vandenyje arba vandentiekio vandenyje [11,12]. Vandentiekio vandenyje gali būti vandens kietumą lemiančių kalcio ir magnio junginių, sunkiųjų metalų (Fe, Cu) jonų, kietų dalelių bei ištirpusių dujų. Norint nukenksminti mikroorganizmus, vanduo chloruojamas. Perleistas per filtrus, pašalinančius sunkiųjų metalų jonus, chlorą ir kietas daleles, vandentiekio vanduo puikiai tinka popieriaus plovimui, nes likę kalcio ir magnio junginiai jam suteikia pageidautiną šarmiškumą.

Seniausias vandens gryninimo būdas – distiliavimas. Distiliuojant iš vandens pašalinamos organinės ir neorganinės kilmės priemaišos. Esant reikalui, vanduo distiliuojamas keletą kartų. Taip gaunamas bidistiliatas ar tridistiliatas – labai grynas vanduo. Kadangi iš distiliuoto vandens yra pašalinti ne tik nepageidautini junginiai, bet ir kalcio bei magnio jonai, o dėl ištirpusio anglies dvideginio jis tampa rūgštus ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$), tai, prieš plaunant dokumentą, tokį vandenį naudinga pašarminti pvz., kalcio hidroksido tirpalu.

Demineralizuotas vanduo – tai vandentiekio vanduo, iš kurio, leidžiant per jonitų kolonėles, yra pašalinti ištirpusių medžiagų jonai, tačiau jame gali būti organinių junginių, todėl demineralizuotas vanduo nėra toks grynas, kaip distiliuotas. Demineralizuotas vanduo iš popieriaus gali išplauti ne tik teršalus, bet ir celiuliozės ilgaamžiškumą sąlygojančius kalcio bei magnio junginius. Dėl šios priežasties grynu demineralizuotu vandeniu plauti dokumentus nepatartina – geriau pašarminti jį kalcio hidroksido ar kalcio bei magnio rūgščiųjų karbonatų tirpalu. Galima perleisti per kalcio karbonatą ar marmuro skaldą [9].

Kad plovimo procesas būtų kiek galima efektyvesnis, į vandenį galima pridėti medžiagų, nereaguojančių su celiulioze, bet veikiančių kaip paviršinio aktyvumo medžiagos – palaikančių purvo daleles tirpalo paviršiuje ir neleidžiančių joms nusėsti ant popieriaus plaušų. Plovimo trukmė priklauso nuo to, kaip užterštas yra dokumentas ir kiek lapų plaunama vienu metu. Dauguma tirpių rūgščių popieriuje egzistuoja spalvotų irimo produktų pavidalu. Jei popierius plaunamas tol, kol iš jo daugiau nebeišsiskiria spalvotų junginių, yra pagrindo manyti, kad pašalintos ir tirpiosios rūgštys, o plovimą galima laikyti baigtu. Plovimo metu lapai vis pajudinami, kad greičiau pasišalintų irimo produktai. Jei vienoje vonelėje plaunama daug lapų, tai tarp jų dedami polipropileno lakštai ar kita netirpi, vandenyje netyžtant, bet vandenį praleidžianti medžiaga, kad kiekvienas lapas gulėtų ant tvirto pagrindo ir nebūtų pažeistas.

Plovimo efektyvumas priklauso ir nuo vandens temperatūros [13]. Kuo vanduo šiltesnis, tuo plovimo procesas greitesnis. Jei leidžia dokumento būklė ir jo sukūrimo technika, paprastai plaunama šiltame (iki 40° C) vandenyje. Jei karšto vandens išteklių riboti – popierius po sudrėkinimo merkiama į šaltą vandenį, vanduo keletą kartų pakeičiamas švairiu, o paskutinį kartą užpilamas šiltas vanduo.

Įmerkus restauruojamą dokumentą, tirpūs junginiai iš jo skiriasi į vandenį tol, kol jų koncentracija apie lapą esančiame vandenyje yra mažesnė negu pačiame dokumente. Koncentracijoms susilyginus, procesas sustoja, todėl vandenį reikia pakeisti. Vandenį vis keičiant plaunama tol, kol iš popieriaus nebeišsiskiria tirpių junginių. Jei plaunama tekančiame vandenyje ir vonelėje yra ne vienas dokumentas, o, pavyzdžiui, dalis knygos bloko, tai plovimas tekančiu vandeniu gali būti mažiau efektyvus už tokį plovimą, kai užterštas vanduo po kurio laiko nupilamas ir užpilamas švairus. Taip yra dėl to, kad, sudėjus į vonelę daugiau lapų, vanduo dažniausiai teka tik per lapų viršų, o ne aplink kiekvieną jų, todėl dauguma lapų mirksta stovinčiame vandenyje. Be to, jei merkiant plaunamus lapus, tarp jų nesudedami pagalbinais lakštai – popierius gali sulipti, todėl vandeniu bus sunku prasiskverbti ir išplauti tirpius teršalus ar irimo produktus. Kai plaunami dokumentai “sluoksniuojami” pakaitomis su pagalbinais lakštais, tarp jų geriau prasiskverbta tiek vanduo, tiek ir plovimui naudojami tirpalai.

Kai vienoje vonelėje plaunama daug lapų, reikia turėti omenyje dar ir tai, kad, rūgštims išsiskyrus į vandenį, dokumentai atsiduria praskiestų rūgščių vonioje, kur pabuvus ilgesnį laiką, gali nukentėti ne tik rūgščiai terpei jautrūs dažai ar pigmentai, bet ir pats popierius. Tokiais atvejais vanduo turi būti keičiamas dažniau, o pirmąjį kartą pakeičiamas tuoj pat, kai tik lapai permirksta ir iš jų išsiskiria spalvotų junginių. Rūgščių poveikio galima išvengti ir įpilant į plovimo vonelę kalcio hidroksido tirpalo, kuris ne tik neutralizuoja išsiskiriančias rūgštis, bet ir pagreitina plovimą, nes pašarmintas vanduo iš popieriaus greičiau “ištraukia” rūgščius junginius.

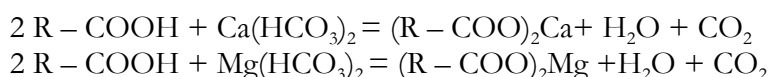
Neutralizavimas ir šarminimas

Kaip minėta, iš gerai permirkusio popieriaus plovimo metu yra pašalinamos tirpios rūgštys. Tačiau dažnai popieriuje būna ir netirpių rūgščios prigimties junginių, kurie plaunant nepašalinami, todėl juos reikia neutralizuoti. **Popieriaus neutralizavimas** – tai toks apdorojimas, kai jame esančios rūgštys sureaguoja su šarmais ar šarminėmis druskomis. Po neutralizavimo rūgščių popieriuje nebelieka, tačiau žinome, kad, laikui bėgant, jų vėl susidaro dėl absorbuotų aplinkos teršalų bei dėl popieriaus komponentų kitimo. Vadinasi, konservavimo ir restauravimo procedūrų metu reikia pasirūpinti, kad ir ateityje popierinė dokumentų laikmena būtų apsaugota nuo rūgščių poveikio. Dėl to dokumentai yra šarminami. **Popieriaus šarminimas** – tai toks apdorojimas, kai į popierių įterpiama medžiagų, galinčių reaguoti su susidarančiomis rūgštimis ir palaikyti optimalų pH dydį. Neutralizavimas ir šarminimas dažniausiai vyksta vienu metu, tame pačiame tepale, o jų efektyvumas nustatomas matuojant apdoroto popieriaus rūgštingumą. Idealių neutralizavimo ir šarminimo procedūros būtų tokios, kai:

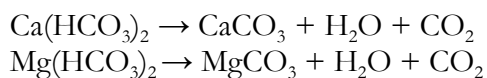
- nepakenkiant dokumentui iš jo pašalinamos visos tirpios rūgštys, o netirpiosios neutralizuojamos;
- ant popieriaus plaušų nusėda su rūgštimis galinčios reaguoti medžiagos, dėl kurių popieriaus pH ilgą laiką išlieka 7 – 8,5;
- į popierių įterptos medžiagos nekenkia nei dokumentui, nei žmogui.

Be to, neutralizavimui bei šarminimui naudojamos medžiagos turėtų būti nebrangios, nesunkiai gaunamos, o įterptos į popierių išliktų jame ilgą laiką. Visus šiuos reikalavimus atitinkančių medžiagų rasti sunku, tačiau restauravimo praktikoje prigiję junginiai daugumą jų atitinka. Plačiausiai naudojami kalcio ir magnio junginiai.

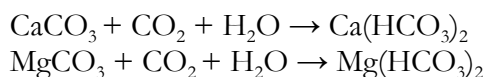
Tirdamas popieriaus irimo priežastis, W.J. Barrow padarė išvadą, kad popieriaus amžių apsprendžia šarminių žemių metalų jonai, t. y. jų buvimas arba trūkumas. Jis pasiūlė du būdus kalcio ir magnio karbonatams įterpti. Pirmasis toks, kai restauruojamas dokumentas merkiamas į kalcio hidroksido tirpalą, o po to – į kalcio rūgščiojo karbonato tirpalą. Po šių procedūrų išdžiovinamas ore. Šarminant antruoju būdu, dokumentas merkiamas į dviejų druskų – kalcio rūgščiojo karbonato ir magnio rūgščiojo karbonato – tirpalą. Oksiduotos celiuliozės molekulių karboksilinės grupės reaguoja su šiomis druskomis:



Abiem atvejais popierius prisotinamas rūgščiųjų karbonatų, kurie džiūstant skyla ir virsta karbonatais:



Popieriaus šarminimą kalcio ir magnio junginiais yra aprašę daugelis autorių [10, 11, 14-23]. Tai nesudėtingos ir nebrangios popieriaus konservavimo procedūros, kurių trūkumas tas, kad kalcio ir magnio rūgštieji karbonatai normaliomis sąlygomis yra nestabilūs, todėl, norint pasigaminti jų tirpalo, reikia į šių metalų karbonatų suspensiją keletą valandų leisti anglies dvideginį. Mažai tirpūs karbonatai virsta tirpiaisiais rūgščiaisiais karbonatais:

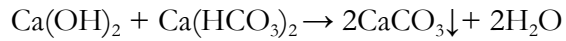


Šarminimui naudojami šviežiai pagaminti tirpalai, nes nestabilūs rūgštieji karbonatai greitai skyla, virsta karbonatais ir iškrenta nuosėdomis. Norint paspartinti rūgščiųjų karbonatų susidarymo reakciją, anglies dvideginis leidžiamas į uždara šaldomą rezervuarą su karbonatų suspensija. Padidėjus slėgiui ir nukritus temperatūrai, padidėja anglies dvideginio tirpumas, todėl sutrumpėja tirpalo paruošimo laikas ir ekonomiškiau panaudojamas anglies dvideginis. Magnio rūgščiojo karbonato tirpalą galima gaminti ir iš magnio hidroksido, kuris, reaguodamas su CO₂, greičiau negu magnio karbonatas virsta rūgščiuoju karbonatu [11]. Magnio rūgščiojo karbonato tirpalo paruošimo iš magnio hidroksido metodą yra pasiūlęs L. Santucci [21]. Jis išaiškino, kodėl pradinės magnio rūgščiojo karbonato tirpalų pH reikšmės gali skirtis, o kartais net nesiekia 7. Šiuo būdu pagamintų tirpalų rūgštingumas priklauso nuo anglies dvideginio kiekio, nes pastarasis ne tik reaguoja su magnio hidroksidu, bet ir tirpsta vandenyje, sudarydamas angliarūgštę (CO₂ + H₂O → H₂CO₃), dėl kurios tirpalas ir įgauna rūgščią reakciją. Kai toks tirpalas paliekamas atvira inde, anglies dvideginio perteklius pasišalina, todėl pH pakyla. Vėliau ima skilti ir magnio rūgštusis karbonatas: tirpalas darosi drumstas, nes iškrenta magnio hidroksido nuosėdos. Rūgščiųjų karbonatų skilimo reakcija greitėja kylant temperatūrai, todėl, norint ilgiau išlaikyti paruoštą magnio ar kalcio rūgščiojo karbonato tirpalą, reikia laikyti sandariai uždarytame inde šaltoje patalpoje.

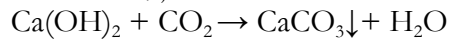
Gaminant tirpalą, magnio hidroksidas užpilamas distiliuotu vandeniu, o anglies dvideginis leidžiamas tol, kol gaunamas skaidrus tirpalas [11, 19]. Tai reiškia, kad netirpus magnio hidroksidas virto tirpiu rūgščiuoju karbonatu. Pradinės medžiagos imama tuo daugiau, kuo didesnės koncentracijos tirpalą norima gauti ir sudaryti didesnę šarminės medžiagos atsargą juo apdorotame popieriuje. Tačiau išdžiūvęs po šarminimo didelės koncentracijos tirpale dokumentas gali atrodyti “smėlėtas”. Taip atsitinka dėl to, kad magnis silpnai tesusiriša su celiulioze [10, 11]. Kai popieriui džiūstant vanduo išgaruoja nuo jo paviršiaus, tirpalas iš gilesnių sluoksnių migruoja jį pakeisti, nešdamasis ir ištirpusį magnio rūgštųjį karbonatą. Gilesniuose sluoksniuose šios druskos lieka mažiau, o paviršiuje susidaro didesnė jos koncentracija, todėl, liečiant visiškai išdžiūvusį popierių, jaučiami magnio karbonato grūdėliai. Norint išvengti tokio rezultato, pašarminimą dokumentą (pvz., grafikos lakštą) galima džiovinti vaizdine puse žemyn. Reverse susidaręs magnio karbonato perteklius paslepjamas dubliuojant arba patalpinant į paspartą. Dokumentą galima džiovinti tarp filtrinio popieriaus, kuris sugeria dalį tirpalo, arba merkti į mažesnės koncentracijos tirpalą, bet tada restauruoto dokumento popieriuje lieka mažiau šarminės medžiagos. “Smėlėtumo” išvengiama ir nemerkiant dokumento į tirpalą, o tik apipurškiant nugarinę jo pusę. Šiuo atveju rūgštys iš popieriaus pašalinamos nevisiškai. Tokie metodai taikomi tik dėl dokumento išvaizdos. Cheminiu požiūriu jie nepageidautini, nes nepasiekiamas pagrindinis šarminimo tikslas. Vertingą dokumentą norint kuo ilgiau išsaugoti, rūgštis reikia pašalinti iš viso dokumento (ne tik nuo jo paviršiaus), o įterpta šarminė medžiaga turėtų būti tolygiai pasiskirsčiusi visame lakšte.

Magnio rūgščiojo karbonato tirpumas daug didesnis negu kalcio rūgščiojo karbonato, todėl iš jo tirpalo popieriuje gali nusėsti daugiau magnio karbonato. Magnio rūgščiojo karbonato tirpalu apdoroti įvairių rūšių popieriaus pavyzdžiai po dirbtinio sendinimo išlieka tvirti, o jų pH reikšmės nedaug tesumažėja [17]. Tačiau magnio junginio turintis popierius yra mažiau atsparus šviesai, todėl dažnai eksponuojamų meno kūrinių šarminimui geriau rinktis kalcio junginius. Gerai išsilaikiusių senųjų knygų popieriuje be kalcio karbonato dažnai aptinkama ir magnio karbonato. Ir dabar daugelyje restauravimo įstaigų popieriaus šarminimo tirpalai gaminami naudojant abi šias medžiagas.

Popieriaus neutralizavimui ir šarminimui naudoti kalcio hidroksidą pasiūlė W. J. Barrow. Tai vadinamasis Barrow dviejų stadijų šarminimas, kai popierius pirma merkiamas į kalcio hidroksido tirpalą, o po to – į kalcio rūgščiojo karbonato tirpalą. Kalcio hidroksidas, reaguodamas su kalcio rūgščiuoju karbonatu, virsta karbonatu:



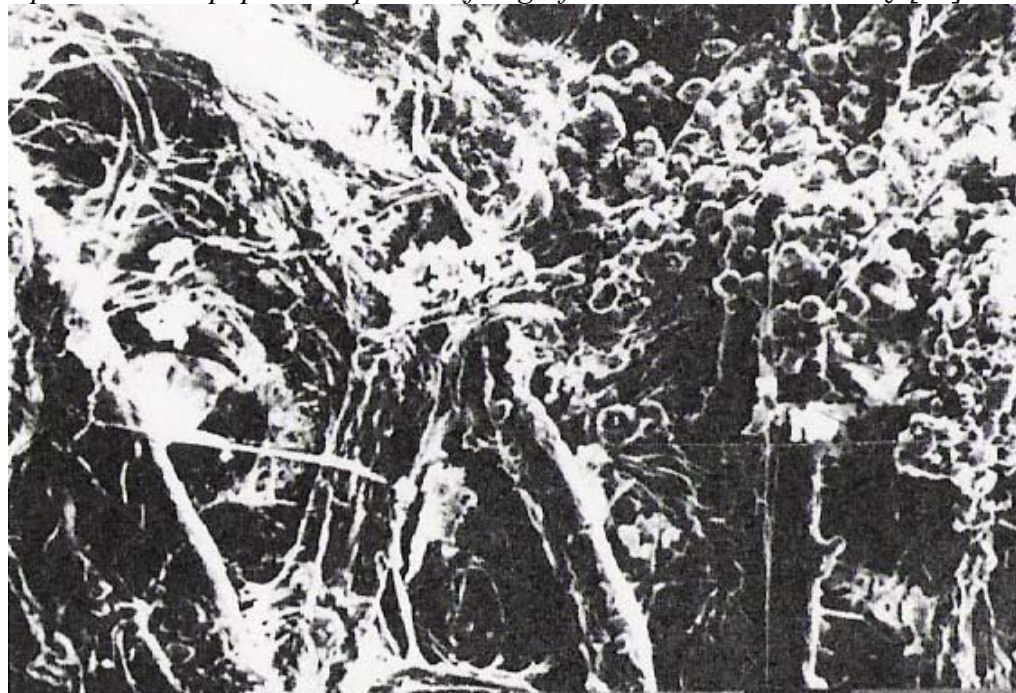
Tačiau merkti į rūgščiojo karbonato tirpalą nėra reikalo, nes, kalcio hidroksidu įgirytam popieriui džiūstant, jame esantis kalcio hidroksidas reaguoja su ore esančiu anglies dvideginiu:



Dėl šios reakcijos ir be papildomo apdorojimo ant popieriaus plaušų nusėda mažai tirpus kalcio karbonatas (4 pav.). Skirtumas tik tas, kad merkiant į abu tirpalus, karbonato gali susidaryti daugiau.



3 pav. Filtrinio popieriaus plaušai (fotografuota didinant 1000 kartų) [14]



4 pav. Filtrinis popierius po šarminimo kalcio hidroksido tirpale: ant plaušų nusėdę kalcio karbonato grūdėliai (didinta 1000 kartų) [14]

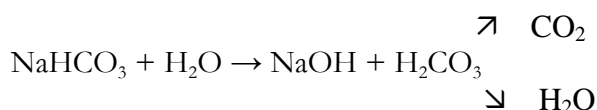
Kalcio hidroksido sotaus tirpalo koncentracija yra apie 1,5 g/l, o jo pH – apie 12. Tokio šarmiškumo tirpalas gali pakenkti ne tik restauruojamo dokumento rašalui ar dažams, bet ir celiuliozės pluoštui. Yra nuomonių [11, 20], kad stipriai šarminis tirpalas per trumpą apdorojimo laiką (dokumentai paprastai merkami į vonelę penkioms – dešimčiai minučių) nepakenkia celiuliozei, o popieriui džiūstant ir kalcio hidroksidui sureaguojant su anglies dvideginiu – pH nukrenta. Daugelis autorių siūlo sotų kalcio hidroksido tirpalą pusiau praskiesti vandeniu, tačiau ir po tokio praskiedimo tirpalas išlieka labai šarminis. Restauravimo praktikoje popieriui neutralizuoti dažniausiai naudojamas dešimt kartų praskiestas tirpalas. Skiesti rekomenduojama dar ir dėl to, kad sotus kalcio hidroksido tirpalas, reaguodamas su ore esančiu anglies dvideginiu, dėl susidariusio kalcio karbonato darosi drumstas. Praskiestame tirpale ši reakcija vyksta žymiai lėčiau, todėl šarminimo tirpalas ilgiau išlieka tinkamas.

Renkantis šarminimo metodą, pirmenybė dažnai teikiama kalcio hidroksidui, nes jo tirpalą labai paprasta pagaminti, jis yra atsparus kaitinimui, todėl, esant reikalui, gali būti naudojamas šiltas. Nuo kitų restauravimo praktikoje šarminimui naudojamų tirpalų jis skiriasi tuo, kad tai yra šarmo (bazės) tirpalas, todėl yra pagrindo manyti, kad juo neutralizuojamos **visos** popieriuje esančios rūgštys. Tuo tarpu su rūgštimis reaguojant rūgštiesiems karbonatams (druskoms), neutralizuojamos tik tos, kurios yra pakankamai stiprios ir gali išstumti rūgščiojo karbonato anijoną. Kadangi silpnų organinių rūgščių susidaro yrant ligninui, tai medienos masės popieriui šarmininti cheminiu požiūriu labiau tiktų šarmų, o ne druskų tirpalai [24]. Tačiau šarmų tirpaluose dažnai pakinta medienos masės popieriaus atspalvis – įgauna šaltą toną. Tai labai svarbu šarminant meno kūrinių, nes atspalvio pasikeitimas gali iškreipti autoriaus sumanymą.

Tiriant senojo rankų darbo popieriaus sudėtį ir savybes bei eksperimentuojant su šiuolaikiniu popieriumi, įrodyta, kad nuo rūgščių geriausiai apsaugo ant plaušų nusėdę mažai tirpūs kalcio ir magnio karbonatai. Kitų junginių vandeniniai tirpalai popieriui neutralizuoti ir šarmininti naudojami retai arba su išlygomis.

Bario hidroksidas tirpesnis už kalcio hidroksidą, bet yra kenksmingas, todėl šarminant vandeniniuose tirpaluose, naudojamas kalcio junginys. Bario hidroksidą restauratoriai renkasi tais atvejais, kai dokumentas yra jautrus vandeniui: gaminamas 1 proc. tirpalas alkoholyje, į kurį merkiamas šarminamasis popierius [17]. Dėl reakcijos su ore esančiu anglies dvideginiu džiovinamame popieriuje bario hidroksidas virsta bario karbonatu, kuris plaušus nuo rūgščių apsaugo panašiai kaip ir kalcio karbonatas.

Natrio rūgštusis karbonatas (geriamoji soda) ir **natrio tetraboratas** (boraksas) po šarminimo popieriuje lieka tokiu pat pavidalu, kokiu buvo šarminimo tirpale (skirtingai negu šarminant kalcio hidroksido ar kalcio bei magnio rūgščiųjų karbonatų tirpalais). Šios natrio druskos gerai tirpsta vandenyje ir, kylant temperatūrai, jų tirpumas didėja. Esant drėgmės, dėl hidrolizės susidaro natrio šarmas:



Popieriuje susidariusio natrio šarmo kiekis priklausys nuo to, kiek jame bus drėgmės (t.y. kokio drėgnumo aplinkoje bus saugomas šarminintas dokumentas) ir kokia aplinkos temperatūra. Nepageidautiną šarmo poveikį celiuliozei iliustruoja natrio druskomis apdoroto popieriaus celiuliozės polimerizacijos laipsnio sumažėjimas po sendinimo [20, 24]. Be to, jei tokie dokumentai yra saugomi drėgnesnėje aplinkoje, tirpios natrio druskos gali migruoti ir “išlįsti” į popieriaus paviršius.

Popieriaus neutralizavimui ir šarminimui dažnai naudojamas **kreidos vanduo** – sotus kalcio karbonato tirpalas. Kadangi tai druskos tirpalas, mažai tikėtina, jog tokiame tirpale būtų neutralizuotos silpnos rūgštys [24]. Be to, vandenyje kalcio karbonato ištirpsta labai mažai (~0,015 g/l). Iš tokios koncentracijos tirpalo ant popieriaus plaušų nusėda labai mažai druskos, todėl dokumentas nuo susidarančių rūgščių apsaugomas neilgam. Kreidos vandenį patartina naudoti dokumentų plovimui vietoj gryno distiliuoto (kad iš popieriaus neišsiplautų kalcio ir magnio junginiai) ar vietoj sunkiųjų metalų turinčio nefiltruoto vandentiekio vandens.

Dar vienas restauravimo praktikoje naudojamas šarmas – **amonio hidroksidas**. Plaunant amonio hidroksido tirpalu, lengvai pašalinamos kai kurios dėmės ar patakos. Norint neutralizuoti rūgštis, dokumentai gali būti plaunami 0,5 – 1 proc. tirpale arba laikomi amoniako garuose, tačiau nei po apdorojimo garuose, nei po plovimo tirpale popieriuje nelieka šarminės medžiagos, t.y. nesudaroma šarminės medžiagos atsarga [26 - 28].

Restauruojamas dokumentas dažniausiai šarminamas po plovimo, tačiau šarminimo tirpalas gali pagelsti, nes rūgščios prigimties irimo produktų iš popieriaus jame išsiskiria daugiau negu vandenyje. Pageltusį tirpalą reikia nupilti ir užpilti naują porciją. Gali kilti mintis iš pageltusio tirpalo išimtus lapus perplauti vandenyje, tačiau tada iš popieriaus išsiplautų ir šarminimo tirpalas, todėl nebeliktų iš ko susidaryti šarminės medžiagos atsargai. Šarminimo trukmė priklauso nuo tirpalo tūrio ir šarminamų lapų kiekio. Tirpalas turi laisvai “priėti” prie visų lapų ir juos permerkti, todėl procedūros metu lapus reikia atsargiai judinti. Jeigu išdžiūvusiuose lapuose lieka spalvotų dėmių ar ruožų, vadinasi, šarminimo procedūra atlikta neteisingai. Dėmių gali likti dėl to, kad:

- lapai tirpale buvo nepakankamai judinami, todėl tarp jų liko parudavusio tirpalo;
- vonelėje tirpalo nebuvo tiek, kad jis galėtų laisvai pasiskirstyti tarp visų lapų;
- prieš šarminimą lapai nebuvo išplauti, todėl juose spalvotų junginių buvo per daug, kad visas jų kiekis galėtų išsiskirti į tirpalą;
- popierius buvo plautas, bet gerai nepermirko, todėl merkiant į šarminimo tirpalą, jame dar buvo daug spalvotų irimo produktų;
- kelioms lapų porcijoms apdoroti naudota ta pati šarminio tirpalo porcija.

Kai po šarminimo popieriuje dar yra likę spalvotų junginių, dokumentui džiūstant jie migruoja kartu su išgaruojančia drėgme, todėl ten, kur jų susikaupia daugiausiai, lieka dėmės ar spalvoti ruožai. Vadinasi, į šarminimo tirpalą geriau merkti išplautus dokumentus tuoj pat po plovimo, o džiiovinti tik švariu tirpalu igirdytus lapus.

Plovimas ir šarminimas - bene dažniausiai dokumentų restauravime taikomos procedūros. Popieriaus pH po šių procedūrų priklauso nuo to, kokios medžiagos buvo naudojamos šarminimui ir kokie junginiai susidarė popieriui džiūstant. Tačiau pH neparodo, ar popierius gerai apsaugotas nuo rūgščių. Vandens rodiklio reikšmė visada turi būti siejama su popieriuje esančių junginių savybėmis ir jų kiekiu. Šarminiai junginiai savo ruožtu vertinami pagal jų tirpumą ir sąveiką su celiulioze.

Sprendžiant vieno ar kito dokumento šarminimo klausimą, būtina atsižvelgti į galimą panaudotų medžiagų poveikį rašalui bei dažams ne tik apdorojimo metu, bet ir vėliau, dokumentą saugant. Kai kurie dažai laikui bėgant šarminėje terpėje blunka greičiau negu tai vyktų rūgštinėje ar neutralioje aplinkoje, todėl šarminimo procedūrą drąsiai galima taikyti tik dokumentams su spausdintu tekstu. Kitais atvejais reikalingi kruopštūs bandymai ar tyrimai.

SUMMARY

Washing, aqueous deacidification and alkalisation of paper

Acidity is one of the major factors causing paper degradation. It is possible to remove soluble acids by washing in water alone, but often it is necessary to use an alkaline solutions to convert the acids to soluble or insoluble salts and to create the alkaline reserve. Calcium and magnesium carbonates and bicarbonates, calcium hydroxide, sodium bicarbonate and borax can be used for this purpose, but the incorporation of calcium and magnesium carbonate into paper is preferable. The purpose of this article is to describe the routine operations in paper conservation - washing and aqueous deacidification. The advantages and disadvantages of various aqueous treatments are analysed. The factors caused the acidification of paper are mentioned as well.

LITERATŪRA

1. David D. Robertson, *Permanence/Durability and Preservation Research at the Barrow Laboratory, Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic, Value II*, Washington, 1981.
2. Э. И. Гальбрайт, Ю. П. Нюкша, В. И. Соколова, "Изменение свойств бумаги под воздействием сернистого газа, светового излучения и теплового искусственного старения", *О сохранении бумаги, произведений печати и рукописей*, Ленинград, 1963.
3. W. H. Longwell, "The permanence of paper", *British paper and board makers' association proc. Technical section*, v. 36, 1955, No 1: 199–207.
4. A. E. Kimberly, "Deteriorative effect of sulphur dioxide upon paper in atmosphere of constant humidity and temperature", *Journal Research US Nat. Bur. Stand.*, v. 8, 1932, No 2:159–171.

5. G. A. Richter, „Durability of purified wood fibers“, *Industrial and engineering chemistry*, v. 23, 1931, No 4: 371–380.
6. D. Ragauskienė, *Popieriaus balinimo metodai. Teorija ir praktika*. Seminaro medžiaga, P. Gudyno restauravimo centras, Lietuvos dailės muziejus.
7. ГОСТ 12523-67. Определение pH водной вытяжки бумаги
8. *Handbook of Paper Science*, vol. 1, The raw materials and processing of papermaking, edited by H. F. Rance, Elsevier scientific publishing company, 1980.
9. *Paper Conservation Catalogue*, American Institute for Conservation, Book and Paper Group, 1994.
10. G. B. Kelly and S. Fowler, „Penetration and placement of alkaline compounds in solution-deacidified paper“, *Journal of the American Institute for Conservation*, 17, 1978: 33–43.
11. M. Hey, „The washing and aqueous deacidification of paper“, *The paper conservator, journal of the Institute for Paper Conservation*, v. 4, 1979.
12. Реставраторам и хранителям библиотечных фондов. Методические рекомендации, Москва, 1981.
13. Władysław Sobucki, „Konserwacja wzorów atramentowych“, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów*, vol. 5, No 1–4 (16–19), 1994.
14. V. Daniels, „Aqueous deacidification of paper“, *Conservation of Library and Archive Materials and Graphic Arts*, Butterworths, London, 1987: 109–115.
15. М. Г. Бланк, Ю. П. Нюкша, „Опыт стабилизации бумаги с помощью углекислых солей кальция и магния“, О сохранении бумаги, произведений печати и рукописей, сборник методических статей, Ленинград, 1963.
16. L. Tang, „Washing and deacidifying paper in the same operation“, in: J. C. Williams, ed. *Preservation of paper and textiles of artistic and historic value*, *Advances in chemistry Series*, No 193, American Chemical Society, Washington, D. C., 1981.
17. Anne Lienardy and Philippe van Damme, „Practical Deacidification“, *Restaurator* 11, 1990.
18. Randall Couch, „Notes on pressurized system for producing Magnesium bicarbonate solutions“, *Journal of the American Institute for Conservation*, v. 21, No 1, 1981.
19. W. K. Wilson, „Preparation of Solutions of Magnesium Bicarbonate for Deacidification“, *The American Archivist*, v. 41, No 1 (January 1978).
20. Mariagrazia Plossi Zappala, „Conservation of Acid Paper: Studies Carried out in the Chemistry Laboratory of the instituto Centrale per la Patologia del Libro“, *Restaurator*, v. 18, No 1, 1997.
21. L. Santucci, „Paper deacidification procedures and their effects“, *Les techniques du laboratoire dans l'étude des manuscrits, Colloques Internationaux du C. N. R.*, n. 548, Paris, 1972: 197–212.
22. W. K. Wilson, R. A. Golding, R. H. McClaren, J. L. Gear, „The Effect of Magnesium Bicarbonate Solution on Various Papers“, *Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value*, II, ed. J. C. Williams, American Chemical Society, Washington, D. C., 1981.
23. H. Bansa, „Aqueous Deacidification – with Calcium or with Magnesium?“, *Restaurator*, vol. 19, No 1, 1998.
24. M. Hey, „What you should know before deciding to deacidify“, *Paper Conservation news*, No 75, September 1995.
25. T. A. Pravilova, T. V. Ivstrubtsina, *Preservation of paper documents by a buffering method*, D. M. Flyate (ed.) 1968, *Preservation of Documents and Papers*, Israel Programme for Scientific Translations, Jerusalem.
26. Проблемы сохранности документальных материалов, Академия наук СССР, Ленинград, 1977.
27. Władysław Sobucki, „Odkwaszanie papierów zabytkowych, teoria i praktyka“, *Biuletyn Informacyjny Konserwatorów Dzieł Sztuki*, vol. 7, No 1–2 (24–25), 1996.
28. И. П. Катхпаля, „Проблема кислотности в консервации документов“, *Бюллетень ЮНЕСКО*, № 5, 1975.