

METODE DE ALBIRE FOLOSITE ÎN RESTAURAREA HÎRTIEI

ADRIANA IONIUC

Înainte de a discuta compușii chimici de albire ce se folosesc în restaurare, trebuie să menționăm că acest articol nu intenționează să pledeze pentru albire în timpul restaurării hîrtiei. Opinia generală este că albirea trebuie făcută numai cînd petele modifică substanțial aspectul obiectului sau cînd textul este acoperit de pete. Chiar și în acest caz, albirea se va face numai în măsura în care aspectul fizic devine satisfăcător și nu pînă la îndepărtarea totală a petei.

Prin albire se înțelege o modificare chimică a unui compus colorat care strică aspectul hîrtiei, într-o formă necolorată. Acest compus poate fi sau nu solubil, adică poate fi spălat de pe hîrtie sau să rămînă în hîrtie.

Albirea este un procedeu de restaurare care poate deteriora mult suportul papetar.

În tratamentul de albire important este chimia procedurii și factorii care intră în reacție. În timpul tratamentului de albire au loc două reacții în același timp. Prima reacție este între compusul de albire și pata de pe hîrtie, care poate fi urmărită cu ochiul liber, a doua, invizibilă, este reacția între compusul de albire și celuloza hîrtiei. Degradarea celulozei se produce prin două căi :

a) prin ruperea lanțului de celuloză (o slăbire considerabilă a structurii fizice) ;

b) prin oxidarea lanțului de celuloză ; acesta nu produce o slăbire fizică imediată, dar prin introducerea grupelor carbonil, celuloza se va îngălbeni în timp, în plus, prezența grupărilor carbonil, de-a lungul lanțului celulozic, va face ca celuloza să devină foarte sensibilă la acizi și la substanțele alcaline, caustice, cum este hidroxidul de sodiu prezent în soluția de hipoclorit de sodiu.

Punctul central pe care se bazează procedeu albirii este că fiecare soluție a compușilor de albire are un pH caracteristic, care afectează sau nu celuloza. Aceste condiții sînt diferite pentru fiecare agent de albire.

Deoarece agentul de albire reacționează cu petele din hîrtie, proporțiile chimice ale soluției de albire se pot altera. Acest lucru este ușor de demonstrat prin schimbarea pH-ului soluției. Motivul este foarte simplu, cînd petele sînt oxidate se produc în special acizi organici care modifică pH-ul soluției. Trebuie deci avut în vedere că nu concentrația soluției de albire este parametru degradant al celulozei, (cum se credea pînă acum) aceasta influențînd doar viteza de reacție, ci pH-ul soluției este mai important decît concentrația. De aceea, în toate cazurile de albire fie totală fie locală, indiferent de compusul utilizat, spălarea și neutralizarea hîrtiei cu hidroxid de calciu sau bicarbonat de magneziu, înainte și după albire, se impun în mod obligatoriu. În timpul reacției de oxidare se produc grupări carboxil care duc la slăbirea hîrtiei. Este esențial ca acestea să fie neutralizate pentru a da stabilitate îndelungată hîrtiei.

Dacă pata a apărut datorită impurităților metalice (foxing), atunci cu excepția cazurilor în care hîrtia devine alcalină prin dezacidificare, petele vor reapare chiar într-o perioadă relativ scurtă, aceasta fiind vadalabilă în mod deosebit pentru materialele din expoziții (care sînt mai supuse schimbărilor de UR și temperatură) sau pentru hîrtia depozitată în condiții de umiditate crescută. Pătrunderea umezelii în hîrtia acidă, conținînd impurități metalice va favoriza dezvoltarea rapidă a foxingului. Pentru aceasta impuritățile metalice trebuie inactivate făcînd hîrtia alcalină și lăsînd o apreciabilă rezervă alcalină în hîrtie.

Înainte de a aplica hîrtiei tratamentul de albire este necesar să se verifice și conținutul de lignină din fibră. Hîrțiile conținînd lignină reziduală din procesul de fabricație, vor reacționa nefavorabil la soluțiile alcaline puternice. Tratarea unei astfel de hîrtii cu soluție de hipoclorit de sodiu sau de calciu va avea ca rezultat o schimbare de culoare nedorită, hîrtia căpătînd nuanțe de galben-roșcat. Aceste modificări de culoare se datoresc prezenței acizilor lignosulfonici reziduali, care împreună cu substanțele alcaline și fierul (întotdeauna prezente în celuloza din lemn) produc culori roșcate. Pentru prevenirea acestei modificări de culoare, orice hîrtie trebuie testată înainte de tratament.

AGENȚI DE ALBIRE

Este bine să menționăm că se preferă utilizarea unor concentrații scăzute pentru albire totală și a unei concentrații ridicate pentru albirea locală, pentru ca oxidarea să se facă mai rapid.

HIPOCLORITUL DE CALCIU

Agenții de albire cel mai frecvent folosiți sînt soluțiile de hipocloriți, ieftini și ușor de preparat, necesitînd numai diluție cu apă înainte de folosire. De asemenea, hipocloriții sînt cei mai bine studiați dintre toți compușii de albire, datorită utilizării lor extinse atît pe celuloza din textile cît și pe celuloza din lemn. Sînt trei compuși produși în același mod, prin acțiunea gazului de clorină asupra unui exces din hidroxizii respectivi. Aceștia sînt :

- hipocloritul de potasiu din soluția de hidroxid de potasiu ;
- hipocloritul de sodiu din hidroxidul de sodiu ;
- hipocloritul de calciu din hidroxidul de calciu.

Dintre acești compuși, hipocloritul de potasiu este cel mai puțin folosit. În toate trei cazurile reacția chimică este aceeași.

În discuțiile care urmează ne vom referi numai la hipocloritul de calciu. Totuși rezultatul procesului de albire cu hipoclorit de sodiu și hipoclorit de calciu este diferit, efectul hipocloritului de calciu fiind mai slab. Aceasta se explică prin prezența în soluția de albire a unor resturi de hidroxizi, respectiv de sodiu sau calciu, cei doi reacționînd diferit cu celuloza. Hidroxidul de sodiu reacționează cu celuloza inițial umflînd-o, apoi în funcție de concentrația de hipoclorit folosită și de timpul de imersie, dizolvă gradat celuloza în lanțuri scurte. Albirea în acest caz este mult mai puternică. Cu soluția de hipoclorit de calciu acțiunea de umflare a fibrelor de celuloză este absentă și albirea se limitează numai la suprafața fibrelor. De aceea este preferabil să se folosească pentru albire doar hipocloritul de calciu.

Hipocloritul de calciu este disponibil sub două forme : soluție și pulbere. Pulberea nu poate fi folosită direct ci trebuie preparată prin adăugare de apă. Amestec format va avea un aspect lăptos și pentru a putea fi folosit trebuie filtrat printr-un tifon.

Soluția este un amestec de patru substanțe : hipoclorit de calciu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu și clorură de calciu. Soluția trebuie preparată proaspăt și într-o cantitate mare mai ales cînd urmează să fie albit un bloc de carte.

Obligatoriu foile de carte trebuie să fie mai întîi spălate și dezacidificate și apoi în stare umedă vor fi introduse în baia de albire. Permanent trebuie să se verifice pH-ul soluției, recomandabil este să se aducă pH-ul soluției la cel puțin 10,5, acesta se obține prin adăugare de soluție de hidroxid de calciu filtrată. Deoarece o albire cu soluție de hipoclorit de calciu cu un pH sub 9,5 va produce o degradare considerabilă a celulozei.

După imersarea în soluția de albire, hîrtia trebuie spălată imediat în apă curentă (schimbînd baia foarte des dacă s-a albit mai multă hîrtie). Această operație este absolut necesară, fiindcă s-a constatat că hipocloritul rămas în hîrtia umedă continuă să reacționeze producînd acid clorhidric, care scade pH-ul hîrtiei.

Odată hîrtia bine spălată pentru a distruge hipocloritul rezidual, se adaugă în baia de apă acid acetic 5%, foaia fiind imersată timp de 5 minute. Acidul

acetic fiind într-o cantitate foarte mică va fi apoi cu ușurință îndepărtat prin spălări repetate, pînă cînd nu se va mai înregistra o reacție acidă.

Următoarea operație este cea de neutralizare a foi de hîrtie într-un amestec de 1:1 soluție saturată de hidroxid de calciu și apă, timp de 30 minute. Apoi hîrtia va fi uscată.

CLORAMINE

Există doi compuși de acest tip, Cloramină T și B. Mulți restauratori susțin că acești compuși ar fi agenți de albire mai moderați în comparație cu hipocloritul de calciu. Compușii de tip Cloramină au fost recomandați pentru folosirea la albirea unor lucrări mai delicate, cum ar fi, lucrări de grafică. S-a crezut că moderația acestor compuși exclude distrugeră hîrtiei și că s-ar putea face o albire locală, prin pensulare, fără ca apoi să se mai facă o spălare atentă a locului tratat.

În 1965, Santucci a prezentat rezultatul cercetărilor sale asupra efectului cloraminelor în hîrtie, comparînd hîrtia spălată cu cea nespălată după tratament. Rezultatele au demonstrat că scoaterea Cloraminei din hîrtie este absolut necesară.

M. Hey a demonstrat clar că tratamentul cu Cloramină este mult mai dăunător hîrtiei decît hipocloritul de calciu. Compușii de tip Cloramină + apă, se comportă ca și hipocloritul de sodiu. Așa zisa moderație de acțiune a lor se datorește faptul că hidroliza cloraminelor se face foarte încet, eliberînd o cantitate foarte mică de acid hipocloros care apoi albește. Lăsarea Cloraminei în hîrtie după tratament, face ca Cloramina să continue albirea. În cele din urmă cînd toată Cloramina s-a descompus, albirea încetează și în hîrtie va rămîne acid clorhidric. Efectul acestuia asupra structurii celulozei este bine cunoscut.

Un alt dezavantaj legat de folosirea acestor compuși este și acela că Cloraminele sînt puternic legate de celuloză și este foarte dificil să fie îndepărtați numai prin spălare cu apă. Pentru a înlătura reziduurile, trebuie folosit un solvent organic. Acesta totuși nu va putea descompune Cloramina reziduă complet, fiind necesară o spălare acidă, astfel încît tratamentul de după albire devine complicat. Este preferabil să se folosească o soluție de hipoclorit de calciu decît una de Cloramină. Dacă totuși restauratorul dorește să folosească Cloramina atunci trebuie să urmeze procedeul recomandat de M. Hey, pentru a evita distrugeră ulterioară a hîrtiei.

PROCEDEU DE LUCRU

Se spală și dezacidifică hîrtia ce urmează a fi tratată.

Se prepară o soluție de Cloramină apoasă 5%.

Se imersează hîrtia udă în soluția de albire și se lasă pînă se obține gradul de alb dorit.

Se clătește în apă schimbînd apa frecvent.

Se pune hîrtia în soluție de acid acetic 1% timp de 5 minute.

Se clătește hîrtia în apă curentă proaspătă pînă ce apa nu mai dă reacție acidă.

După spălarea acidului se imersează hîrtia în etanol 5 minute.

Se clătește în apă proaspătă pînă ce hîrtia nu mai miroase a alcool.

Se pune hîrtia la dezacidificat în o parte hidroxid de calciu la o parte apă, timp de 15—30 minute. Se usucă hîrtia.

Numai lucrînd în acest mod se va putea elimina atît agentul de albire în exces cît și produșii de descompunere organici.

ACID CLOROS

Acidul cloros este un excelent agent de albire, moderat și cu acțiune lentă, acțiunea sa chimică asupra celulozei este de a oxida grupările carbonil în grupări carboxil. Dacă toate grupările carboxil formate vor fi neutralizate, stabilitatea generală a celulozei va fi îmbunătățită prin descreșterea numărului grupărilor carbonil prezente.

PROCEDEU DE LUCRU

Acidul cloros se prepară din clorit de sodiu. Se dizolvă 5 gr. clorit în 100 ml. apă. Nu vor fi folosite concentrații mai mari pentru a reduce posibilitatea formării bioxidului de clor.

Pentru fiecare 1000 ml soluție se adaugă 3 ml acid acetic glacial, apoi se diluează cu apă, făcându-l mai ușor de adăugat în cloritul de sodiu.

Cu ajutorul pH-metrului se controlează pH-ul soluției, când pH-ul scade la 3,6 nu se mai adaugă acid.

Hîrtia în prealabil spălată și dezacidificată se imersează în soluție și se lasă pînă se obține gradul de alb dorit.

Apoi se scoate hîrtia și se spală bine cu multă apă. Nu este necesară o spălare îndelungată deoarece se observă că acidul este repede îndepărtat.

După spălare hîrtia bine scursă se introduce într-un amestec 1:1 soluție saturată de hidroxid de calciu și apă, timp de 30 minute.

APA OXIGENATĂ

Apa oxigenată este folosită mai mult în restaurarea lucrărilor de grafică, deși s-a observat că este dăunătoare pentru celuloză cînd se folosește în condiții acide. (pH în jur de 4). Este un agent de albire foarte pretențios care poate cu ușurință periclita opera de artă.

Pentru a asigura cele mai bune condiții de albire cu apă oxigenată trebuie creat un mediu alcalin, în plus trebuie avut în vedere că apa oxigenată intră foarte ușor în reacție cu metalele, în special cu fierul, prezent în hîrtie, ducînd la o puternică degradare a celulozei. Deoarece toate hîrțiile conțin urme de fier, trebuie luate măsuri pentru dezactivarea acestor compuși. Cel mai simplu mod de a dezactiva ionii metalici din hîrtie este prin dezacidificare, hîrtia devenind astfel puternic alcalină.

Dacă hîrtia este puternic pătată cu fier, atunci este bine ca dezacidificarea să se facă cu hidroxid de calciu.

Soluția de apă oxigenată este făcută alcalină prin adăugarea de amoniac, pînă ce se obține un pH de 10,4. Astfel se asigură condiții corecte de albire. Totuși trebuie mare atenție la tratarea lucrărilor cu miniaturi, vignete, desene colorate care adesea conțin oxizi metalici în culoare (pigmenți pămîntoși) și vor fi în mod deosebit vulnerabili la acest agent de albire, uneori chiar și după spălare și dezacidificare.

În soluția puternic alcalină se imersează hîrtia ce urmează a fi tratată, se lasă la albit pînă se obține gradul de alb dorit, apoi se spală și se neutralizează.

PERMANGANATUL DE POTASIU

Este un agent de albire care din fericire a încetat să mai fie folosit în restaurarea hîrtiei. Permanganatul de potasiu s-a folosit la începuturile restaurării în țara noastră, cînd procedeele de lucru nu erau suficiente de bine studiate.

Permanganatul dizolvat în apă produce o soluție de culoare violet intens, care reacționează cu hîrtia dîndu-i o culoare maro închis, prin precipitarea bioxidului de mangan. Din această cauză restauratorul nu are posibilitatea să controleze gradul de alb vizual. Doar în al doilea stadiu al procedurii cînd bioxidul de mangan este dizolvat, se creează posibilitatea să se vadă ce s-a întîmplat. Deși petele sînt decolorate se constată și o supraalbire a hîrtiei. În plus, față de greutatea de tratare, permanganatul de potasiu este un agent oxidant foarte puternic care prin acțiunea sa asupra celulozei o face să devină foarte vulnerabilă la acțiunea acizilor. Din aceste considerente albirea cu pergament de potasiu nu este recomandabilă în nici o împrejurare.

BIBLIOGRAFIE

1. Hey M., Paper Bleaching : its simple Chemistry, în The Paper Conservator, vol. 2, London, 1977.

2. Gerasimova G. N., „Albirea gravurilor și desenelor“, în Lobsцениja, vol. 19, Moscova, 1967.
3. Wechter O., „Die Verwendung von Chloramina B als Desinfektions und leichmittel und Papieren“, Freiburg, 1, 1976.

LES MÉTHODES DE BLANCHISSAGE
EMPLOYÉES DANS LA RESTAURATION DU PAPIER

R é s u m é

L'auteur a l'intention de présenter les méthodes de blanchissage pour la conservation des documents graphiques. Après avoir souligné que le restaurateur ne doit pas soumettre un papier à un traitement de blanchissage que lorsqu'il est absolument nécessaire, il donne les caractéristiques, les avantages, les inconvénients et les conditions les meilleurs pour l'emploi des différents agents de blanchissage employés de nos jours : hypochlorite de Chaux $(ClO)_2Ca$, C.o-ramines, acide chloreux $HClO_2$, peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , permanganate de potassium MnO_4K .

En expliquant les réactions produites par chaque agent de blanchissage l'auteur souligne l'importance de laver et de neutraliser le papier avant et près le traitement.