

ПРОЦЕС ДЕАЦИДИФИКАЦИЈЕ ПАПИРНЕ АРХИВСКЕ ГРАЂЕ Преглед метода

Анстракт: Проблем убрзане разградње и пропадања папира услед повећане киселости уочен је само неколико година након увођења дрвењаче и колофонија у процес производње. У киселој средини долази до хидролизе и оксидације целулозних влакана, што за последицу има смањење степена полимеризације целулозе, односно слабење механичких својстава папира. У првој половини 20. вијека у конзервацију је уведен процес деацидификације папирне грађе. Циљ овог процеса је неутрализовати слободне киселине у папиру те депоновати алкалне резерве које служе као пуфери у сврху спречавања даљег пропадања и продужења живота папирних докумената и артефаката. У овом раду наведене су различите методе деацидификације папирног наслеђа.

Кључне ријечи: Деградација папира, киселине у папиру, деацидификација папира, конзервација папира.

Деградација папира

Папир, као органски материјал, један од најстаријих и главних носилаца информација, подложен је деградацији. Унутрашњи узрок пропадања папира јесте сам састав, односно врста и квалитет сировина и додатака (пунила, средстава за ојачавање, бјелила, нечистоће), док су вањски узроци релативна влажност околног зрака, температура, онечишћење, зрачење и слично.

Тридесетих година 20. вијека научници су почели увиђати да папир убрзано пропада у околини ниже, односно киселе рН вриједности, те је деацидификација уведена као битандио конзервације папирног наслеђа. Беров (Barrow) и Грант (Grant) подижу рН вриједност дрвене папирне пулпе у индустријској производњи папира са 4 на приближно 7. Испитивањима су дошли до закључка да су папири са рН 6,2–6,7 у добром стању и безгљивица (због чије превенције је пожељна блага киселост), док су они са рН 6,7–7 у одличном стању. Иста испитивања показала су да квалитет папира нагло

опада од 1850-их, док је врхунац некавалитетне производње 1890-их година.¹ Увођењем дрвењаче у производњу папира долази до убрзаног пропадања папира, али с обзиром најповољнију цијену, све чешће се и данас користи, у одређеним омјерима, као састав појединих папира (новински папир садржи 80–85% дрвењаче).

Процесима оксидације² и хидролизе³ целулозе настају спојеви који убрзавају процес старења и распада папира.

Реакција оксидације обично бива иницирана свјетлошћу, што доводи до дисколорације папира. Хидроксилне групе целулозе оксидирају у алдехиде, кетоне и карбоксилне киселине због којих папир жути. Највећи разлог промјене боје папира је лигнин. Садржи хромофоре са конјугираним ароматичним прстенима и карбонилном групом која апсорбира блиска UV (ултра-виолет) зрачења (300–400 nm). Када хромофори апсорбују свјетлост, разлажу се на жуто обојене кетоне и киноне, који папиру дају карактеристично обојење. Како кетони апсорбују свјетлост, понашају се као секундарни хромофори те реагују и даље, чиме убрзавају процес дисколорације и деградације папира.⁴

Процес хидролизе ланаца целулозе одвија се под утицајем киселина. рН вриједност папира може постати мања због састава самог папира,⁵ као и контактом са киселим тинтама и пигментима,⁶ са сумпорним оксидима из загађеног зрака,⁷ као посљедица биолошких продуката појединих бактерија, плијесни, кукаца и слично. Слободне киселине утичу на везе у целулозним полимерима⁸ тако што их кидају и смањују степен полимеризације. Тако оштећена и скраћена целулозна влакна су подложнија штетним утицајима и пропадању.

¹ Mušnjak, Tatjana (2001) *ARHIVI: Između digitalnih zapisa i ubrzanog propadanja gradiva na kiselom papiru. Masovna neutralizacija zapisa na kiselom papiru*, Arhivski vjesnik No.44, Hrvatski državni arhiv, Zagreb, 63.

² Оксидација је хемијски процес спајања одређеног елемента или споја са кисиком. (Кахровић, 2005)

³ Хидролиза је хемијски процес разградње (целулозе) водом под утицајем киселина (настаје глюкоза) $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6$.

⁴ Seery, Michael *Saving Paper*, Education in Chemistry 2013, 24.

⁵ Иако је β-D-глюкопирозидни полимер термодинамички јако стабилан полисахарид, алуминијум-сулфат (пунилац) катализира његову разградњу. Łojewska, J., Miśkowicz, P., Łojewski, T., Proniewicz, L.M. (2004) *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach*, Polymer Degradation and Stability 88, 512–520.

⁶ Тинта може бити кисела због присуства галне киселине, али и због слободних Fe²⁺ и Fe³⁺ иона који се понашају као киселине. Већа концентрација Fe²⁺ проузрокује Фентонову реакцију (Kolar, Strlič, 2006).

⁷ Током складиштења папирна грађа долази у дотицај са диоксидам азота, који у реакцији са влажношћу из папира и оксидирањем хидроксилних група целулозних влакана доводи до повећања киселости папира (настаје карбоксилна киселина). (Mušnjak, 2001)

⁸ Полимери су молекуле настале спајањем више мономера, градивних јединица. Мономер који гради целулозу је D-глюкоза, везана гликозидним везама.

Деградација узрокована киселом околином очитује се жутим обојењем и повећаном кртошћу. Процес узнатрдовале дезинтеграције влакана хидролизом и оксидацијом гликозидних веза је иреверзибилан, али га је могуће зауставити.

Мјерење киселости папира

Утврђивање киселости је јако битно мјерење током анализа тренутног стања материјала. На основу резултата могуће је одредити потребне даљње кораке у процесу конзервације и рестаурације. рН вриједност папира се може утврдити рН метром, рН индикаторским тракицама или рН-оловком. Вриједности се крећу на скали од 1 до 14. Вриједности мање од 7 упућују на киселост, вриједност 7 на неутралност, док вриједности изнад 7 упућују на лужнатост.

рН оловком је могуће измјерити киселост на основи боје трага којег оловка остави на папиру. Обично је љубичаста боја индикатор неутралности и базичности, док сива, жута или безбојна означавају киселу средину.⁹

Принцип методе мјерења киселости папирног носиоца уз помоћ рН индикаторских тракица заснива се на промјени боје тракице, која се успоређује са индикацијама насликаним на амбалажи. За ову методу није потребно узорковање. Потребно је пронаћи мјесто које је референтно за читав артефакт те га очистити како би се резултати односили на папир без површинских нечистоћа. На претходно очишћено мјесто пипетом је нанесена мала количина дестиловане воде, те је на њу прислоњена тракица (цца 30 секунди) која при првом контакту мијења боју на својим индикаторским пољима. Резултати добијени овим начином мјерења су брзи, поуздани и, што је јако битно, недеструктивни.

Принцип методе мјерења киселости папирног носиоца уз помоћ рН-метра заснива се наконтакту самог апарата за мјерење и раствора испитиваног узорка. У складу с могућностима потребно је узети малу количину узорка те га уситнити на мале фрагменте. Узорак је потребно потопити у 1 ml дестиловане воде како би се влакна дезинтегрирала. Утакав раствор урони се електрода рН метра. Резултат је могуће прочитати након што број на дисплеју остане стабилан неко вријеме.

Деацидификација папира

Како бисмо уклонили узроке хидролизе целулозе, потребно је уклонити киселе продукте и слободне ионе транзитних метала.¹⁰ Потребни су и антиоксиданси за заустављање оксидативног распада целулозе. Оба процеса чине процес деацидификације, којим се уклањају везане и слободне киселине

⁹ Lazslo, Ž. i Dragojević, A. (2010) Priručnik preventivne zaštite umjetnina na papiru, 63.

те се заостатком пуфера¹¹ ствара неутрално или алкално, за папир погодно окружење.

Неутрализација киселина у папиру је хемијски поступак којем је циљ побољшати хемијску структуру папира, вратити му чврстоћу, флексибилност и хемијску стабилност.

Приликом процеса неутрализације користе се обично јаке базе, попут натријум хидроксида, док се у неутрализацији киселине у папиру користе слабе базе, попут карбоната, бикарбоната, појединих хидроксида, оксида и слично. На самом почетку (1936. године) кориштени су земноалкални карбонати¹², бикарбонати¹³ и хидроксиди¹⁴, након чега је уведен баријум-хидроксид¹⁵ (1969. године), затим алкални оксиди и плинови хексаметил-тетрамини (1972. године), након чега у употребу све више улазе плинови и неводени раствори карбоната.¹⁶

Због великог броја докумената писаних водотопивим тинтама и тушевима, поред водених раствора различитих спојева, у употребу су ушли раствори који у свом саставу садрже органске раствараче. Задњих неколико година врше се истраживања деацидификације наночестицама, гдје се могу користити и водени и неводени раствори. Како је највећи број књига и докумената штампан на киселом папиру, потребе за овим поступком су велике, те се појављују различите могућности масовне деацидификације.

Методе деацидификације

Процес деацидификације разликује се у овисности од опћих карактеристика документа. Методе овог процеса су се развијале сходно потребама, тренутном стању папира и жељама за очувањем.

¹⁰ Duh Jelena (2021), *Stabilizacija željezno-galne tinte fitatitnim postupkom*, Godišnjak hrvatskog restauratorskog zavoda 12/2021, Zagreb, 190.

¹¹ Пуфери су спојеви слабе киселине (или базе) и њене соли (Кахровић, 2005), који као такви контролирају концентрацију H^+ и OH^- иона. Због могућности одржавања константне киселости њихова примјена је јакораширена.

¹² Земноалкални метали који се углавном користе при деацидификацији папирне грађе су калцијум-карбонат ($CaCO_3$) и магнезијум-карбонат ($MgCO_3$). Предност је што су хемијски једноставни спојеви и економски исплативи. Мане су им непотпуна топивост у води и органским растварачима.

¹³ Како карбонати земноалкалних метала нису топиви у води у собним условима, у раствор се уводи угљиков диоксид под притиском, при чему се формира бикарбонат, који је десет пута топљивији у води одкарбоната.

¹⁴ Многи метални оксиди осигуравају ефективни третман неутрализације, дижући pH вриједност изнад 9. Најчешће су кориштени калцијум и баријум-хидроксид.

¹⁵ Баријум-хидроксид се користи и као водени и као неводени раствор у облику наночестица.

¹⁶ Baty, J., Minter, W., and Lee, S. Y. (2010) The role of electrophilic metal ions aluminium (III) and magnesium (II) in paper degradation and deacidification, American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works, 38th Annual Meeting, Milwaukee, 114.

Прва кориштена метода састојала се од потапања папира у два раствора на одређени период.¹⁷ Калцијум-хидроксид, као први раствор, служи за неутрализацију киселине у папиру, док други раствор калцијум-бикарбоната у реакцији са заосталим хидроксидом ствара калцијум-карбонат, који се депонује у папиру таложењем (седиментацијом) и дјелује као пуфер. Припрема раствора калцијум-хидоксида врши се на следећи начин: калцијум-оксид у емајлираној или стакленој чаши реагује са малом количином воде, а реакција је егзотермна.¹⁸ Након тога у суд се улива већа количина воде. Овако спремљен раствор потребно је декантирати. Припрема раствора калцијум-дикарбоната врши се на следећи начин: калцијум-карбонат потребно отопити у води те уводити угљик диоксид под притиском, како би настао млијечнобијели раствор бикарбоната. Процес почиње урањањем папира на 20 минута у каду са раствором калцијум-хидоксида. Након тога папир је потребно оставити да се окапа, прије него штосе урони на 20 минута у раствор калцијум-дикарбоната. Сушење је могуће вршити на ваздуху или између бугачица¹⁹ у преси. Главни недостатак ове методе је што није могуће проводити је на јако оштећеним, фрагментираним папирима, као ни на папирима чији садржај је написан водотопивом тинтом.

Друга метода, која користи такође двије компоненте, јесте метода са калцијум и магнезијум-карбонатима. Раствор се припрема растварајући калцијум и магнезијум-карбонат у води, те увођењем угљен диоксида (при чему настају дикарбонати), након чега ју је потребно декантовати. Папир се урања у раствор на 20 сати те се након тога суши на ваздуху. Дикарбонати се због своје нестабилности везују са карбонатима из ваздуха и депонују у структури третираног папира. Недостатак ове методе је дуг период задржавања папира у раствору, што није исплативо, те је није могуће увести у радно вријеме лабораторија за конзервацију и рестаурацију унутар институција.

Прва употреба методе деацидификације киселине у папиру са магнезијевим-бикарбонатом била је 1957. године у Националном архиву САД-а.²⁰ Раствор магнезијум-карбоната третира се увођењем угљен диоксида, при чему настаје бикарбонат магнезијума. Документ се урања на 20 минута те се након тога суши на ваздуху. Као резултат неутрализације киселине, алкална солација магнезијум-дикарбоната мијења боју из бијеле у жуту и беж, што индицира да више није за употребу, те је потребно припремити нову. Приликом урањања папира потребно је обратити пажњу да раствор дође до свих дијелова. Магнезијум-бикарбонат могуће је наносити и у облику спреја с

¹⁷ Barrow, W. J. (1963) A Two Year Research Program. Permanence/Durability of the Book, no. 1. W. J. Barrow Research Laboratory, Inc. Richmond, Virginia, 22.

¹⁸ Егзотермна реакција упућује на реакцију током које се ослобађа топлотна енергија.

¹⁹ Бугачица или упијач је посебно прављен папир који упија вишак влаге.

²⁰ Barrow, W. J. (1965) Deacidification and lamination of deteriorated documents 1938–63, *American Archivist* 28, 285–290.

обје стране папира. Недостатак ове методе је у томе што доводи до набора приликом неравномјерног мочења површине, те није могуће у потпуности бити сигуран да је раствор дошао до свих дијелова.

Деацидификација кречном водом укључује урањање папира у засићени раствор калцијум-хидроксида припремљен од креча (калцијум-оксида). Током времена калцијум-хидроксид реагује са угљен диоксидом из ваздуха, при чему настаје калцијум-карбонат. У прошлости ова метода је кориштена као прва помоћ код благо киселих папира.²¹

Метода деацидификације која није у честој употреби је процес под дејством инхибитора.²² У водени раствор динатријум-пирофосфата ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), калијум-фероцијанида ($\text{C}_6\text{FeK}_4\text{N}_6$) и соде (Na_2CO_3) урања се папир, након чега се суши на ваздуху. Метода је непогодна за јако оштећене папире и водотопиве тинте.

Претходно описане методе омогућују стабилизацију папира:

- неутрализовањем слободних киселина и
- депозитом соли који се понашају као пуфери.

Ови процеси помажу при отапању штетних продуката деградације, те побољшавају, односно учвршћују целулозне везе. С друге стране, ове методе имају мане: мокар папир је лако оштетити руковањем, отежано третирање фрагментираних папира, водотопиви писаћи материјал може нестати или изблиједити те постоји могућност дисколорације и дисторзије папира. Процес је примјенљив када су у питању појединачни листови папира, што успорава даљи рад.

Како би се побољшали и убрзали постојећи процеси, појавила се теорија да би раствори органских растварача могли омогућити рјешење за проблеме узроковане кориштењем воде као растварача. Методе деацидификације органским растварачима су проведене експериментално у истраживачке сврхе, те због својих мана (запаљиви, скуп, токсични) као такве нису ушле у ширу употребу. Свака од ових метода у себи садржи деацидификациони агент и органски растварач.²³

Метода 2%-тним раствором магнезијум-ацетата ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) у 95%-тном метанолу оцијењена је као недовољно ефектна.²⁴ Раствор је

²¹ Kolar, J., and Novak, G. (1996) Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps, *Restaurator* 17(1), 28.

²² Инхибитор је хемикалија која успорава хемијску реакцију.

²³ Органски растварачи су лако доступни, течни и могуће их је мијешати како би се добиле жељене радне, потребне особине. Предност ових растварача је што имају ниску температурну тачку испаравања, тако да сушењем не долази до стварања набора. Највише кориштени органски растварачи у конзервацији су метанол, етанол, ацетом, бензол, ксилол и слично.

²⁴ Barrow, W.J. (1965) Deacidification and lamination of deteriorated documents 1938–63, *American Archivist* 28, 285–290.

наношен потапањем, прскањем и утрљавањем четком. Једно вријеме је била препоручена као инхибитор приликом ламинације.²⁵

Хемичар Бајнс-Коп (A.D. Baynes-Cope) умјесто до тада кориштеног калцијум-хидроксида, уводи баријум-хидроксид који је топив у метанолу. 1%-тни раствор баријум-хидроксида наношена је четком или у спреју. Хидроксид у реакцији са ваздухом (угљендиоксидом) прелази у баријум-карбонат, који се понаша као пуфер. Ова метода је знатнозаступљена у институцијама Индије.²⁶ Недостаци методе су: токсичност баријума у великим количинама, лака запаљивост метанола те топивост појединих тинти у метанолу.

Раствором магнезијум-ацетата у метанолу настаје метоксид, који осигурава доста мање наборе у односу на кориштење воденог раствора. Магнезијум-метоксид приликом додир са ваздухом реагује са влагом, при чему настаје магнезијум-хидроксид, дебели слој на површини који спречава уједначен третман.²⁷

Методама неводених раствора ријешен је проблем третирања водотопивих тинти, али је остао проблем деацидификације докумената чије тинте су топиве и у води и у органском растварачу. Како се такође ради о течном раствору, и даље постоји проблем руковања кртим и јако оштећеним папирима. Процеси су и даље спори и неекономични у односу на велике потребе (већину збирки чине књиге и документи штампани на киселом папиру).

Како течна деацидификација (водена или неводена) није могла задовољити потребе фрагилних папира, у употребу су ушле сухе методе. Плиновити медији и испарења за деацидификацију докумената су у предности јер:

- није потребно квашење докумената и
- пенетрација плина у папир је комплетна и униформна.

Плинови амонијака (NH_3) одлично су се показали при деацидификацији папира саводотопивим тинтама и бојама. Папир је потребно оставити у комори са испарењима амонијака у периоду од 24 до 36 сати. рН вриједност може порасти до 6,8–7,2, не остављајући депозите на површини. Дисколорације се не дешавају приликом контакта са амонијаком. Према истраживањима Националног музеја у Делхију, 13 година наконведеног поступка деацидификације амонијаком рН-вриједност је са 7,1 пала на 6,5.²⁸

²⁵ Ламинација је процес рестаурације оштећене папирне грађе уз помоћ извора топлоте који активира везиво на термопластичним фолијама. Тако фиксиране фолије спречавају даљње пропадање.

²⁶ Baynes-Cope, A. D. (1969) Non-aqueous deacidification of documents, *Restaurator* 1(1), 2–9.

²⁷ Smith, A. (1999) *The Future of the Past: Preservation in American Research Libraries*, CLIR (Council on Library and Information Resources), Washington, DC, 11.

²⁸ Kathalia, Y. P. (1973) *Conservation et Restauration des Documents D' Archives*, Paris, France, 118.

Циклохексил-амин-кабронат се налази у облику бијелог, сувог праха, растворљивог у води и органским растварачима попут метанола. Приликом испаравања добија алкална својства, те се због тога може користити приликом деацидификације. Може се користити у облику гранула, куглица или импрегниран у листове који се постављају између киселих папира. Приликом неутрализације киселина у књигама импрегнирани листови се постављају након сваког двадесет петог листа књиге, те се комплетна убацује у вакуумски затворену пластичну кесицу током двије седмице. Мана ове методе јесте токсичност испарења (поготово утицај на кожу и респираторни систем), као и велика могућност дисколорације папира (у облику жутих мрља). Због велике брзине испаравања поступак је потребно понављати што чешће, што није исплативо нити је могуће када се ради о великој количини третиране грађе. Методе деацидификације испарењима и различитим гасовима много су убрзале сами процес. Резултати смањења киселости били су задовољавајући, али због високе токсичности појединих спојева и компликованих процеса који захтијевају посебне услове, методе нису ушле у очекивану широку употребу.

Масовна деацидификација и методе

Број књига и докумената писаних и штампаних на некавалитетном, индустријском киселом папиру је велик, те је потреба за деацидификацијом све чешћа. Како конзерваторско-рестаураторске лабораторије немају ни просторне ни људске ресурсе потребне за толику количину грађе, јавила се потреба за што бржим и ефикаснијим методама деацидификације.

Појам масовне деацидификације папира подразумева дјеловање агенса неутрализације на већи број папирних јединица истовремено. Методе масовне деацидификације морају задовољавати основне ставке, а то су потпуна неутрализација киселине унутар папира иостанак твари у структури папира која ће имати улогу пуфера. Такав процес захтијева велике финансијске издатке, те се за њега одлучује након што се утврди да је у потпуности оправдан и исплатив.²⁹ За ову врсту деацидификације потребно је припремити документе исте или сличне рН вриједности, тренутног стања и структуре. Подјела метода се врши на основу врсте грађе која пролази кроз процес, такоразликујемо масовну деацидификацију:

- неразвезаних књига³⁰ и

²⁹ Mušnjak, Tatjana (2001) *ARHIVI: Između digitalnih zapisa i ubrzanog propadanja gradiva na kiselom papiru. Masovna neutralizacija zapisa na kiselom papiru*, Arhivski vjesnik No.44, Hrvatski državni arhiv, Zagreb, 64.

³⁰ У пријашњим методама књиге и свежњеве је било потребно развезати како би био извршен процес деацидификације. Развезивање хрбата књиге захтијева вријеме али и велику пажњу овисно о стању. Након процеса деацидификације потребно је књигу вратити у изворни облик, што значи поновно је увезати. Процес развезивања и поновног увезивања књишког блока се

- појединачних докумената.

Велики број докумената писан је водотопивим тинтама. У идеалном случају, када је документ или књига штампан неводотопивим тинтама, у себи садрже водотопиве дијелове као што су потпис или печат. Због оваквих јако честих појава, процес масовне деацидификације обично користи неводене растворе, тј. органске раствараче попут алкохола и сл.

Многе од ових метода врше се наношењем раствора на папир прскањем или импрегнирањем неутрализатора у плиновитом стању унутар коморе. Постоје и методе урањања у текућину, али су оне због висине ризика оштећења приликом руковања углавном истиснуте из употребе.

Раствор магнезијум-оксида као неутрализатора киселина, у инертном растварачу (са сурфактантима³¹) под комерцијалним називом *Bookkeeper* долази на тржиште 1993. године (Polovka, 2006). Од тада је објављено много радова на тему ефикасности ове методе. *Bookkeeper* се наноси ручном прскалицом, равномјерно с обје стране папира, напрепорученој удаљености од око 15 цм. Након неког времена растварач испарава, остављајући честице магнезијум-оксида и сурфактанте у структури папира. Магнезијум-оксид реагира са воденом паром из околине, при чему се формира магнезијум-хидроксид који врши улогу неутрализације киселине, уз формирање магнезијумових соли.³² За потпуни прелазак оксида у хидроксид потребно је 28 дана.³³ Оксиди који заостану, служе као пуфери.

Један од продуката који се користи у деацидификацији папира добио је назив по кинеском божанству које штити папир, односно књиге од крађе, уништења од пожара, напасника и сл., *Wei T'o*. Као неутрализатор користи матокси-метилкарбонат (који у реакцији са киселинама даје магнезијум-сулфате), а као растварач метанол.³⁴ Карбонати и хидроксиди магнезијума заостају као пуфери у структури папира. Како ова метода користи метанол као растварач, она није погодна за поједине папире који су писани или штампани тинтама топивим у алкохолима, тако да је тест топивости неизбјежан прије

избјегава током конзервације и рестаурације када год је то могуће, јер представља додатни стрес за читаву књигу.

³¹ Сурфактанти (тензиди) су разнолика група хемикалија које снижавају површински напон воде, због своје специфичне молекулске структуре. Састоје се од хидрофилног и хидрофобног дијела молекуле. Користе се при справљању емулзије, односно при мијешању двије текућине које се не мјешају у природним околностима (Kahrović, 2005).

³² Уколико магнезиј-хидроксид реагује са сумпорном киселином настат ће сол магнезиј-сулфат.

³³ Stauderman, S. D., Brückle, I., Bischoff, J. J. (1995) Observations on the Use of Bookkeeper Deacidification Spray for the Treatment of Individual Objects, The Book and Paper Group Annual, 4420.

³⁴ Hon, D. N. S. (1989) Critical evaluation of mass deacidification processes for book preservation, Historic Textile and Paper Material II, ACS Symposium Series 410, American Chemical Society, Washington, DC, 325.

процеса деацидификације.³⁵ Највећа мана ове методе јесу гасови који испаравају. Ради се о великој количини хлорофлуорокарбоната, који оштећују озон, што ову методу чини еколошки неприхватљивом.

Battelle метода се заснива на неутрализацији уз помоћ магнезијум и титан-оксида растворених у хексадиметил-дисилоксану. Као пуфери заостају карбонати магнезијума и титана. Поступак се састоји од четири фазе: током прве фазе потребно је исушити папир са 6% на 0,5% влажности, у другој фази папир је импрегниран раствором, у трећој фази се уклања вишак раствора из третираног папира, док се у посљедњој фази врши кондиционирање папира (односно враћање влажности на 6%). У слободној продаји се може пронаћи под комерцијалним називом *Papersaver*.

DEZ метода користи метало-органску компоненту диетил-цинк као неутрализатор киселина, при чему настају цинкови сулфати и оксиди који служе као пуфери. Метода састоји од три фазе: у првој фази унутар коморе долази до исушивања папира до 0,5% влажности, затим се у другој фази у комору упушта пливовити диетил-цинк (у периоду од 6 до 8 сати), у завршној фази документима се враћа природна влажност од 6%.³⁶ Процес укупно траје око 50 сати, што је у економским оквирима исплативости предуго. Истраживањима Конгресне библиотеке Сједињених Америчких Држава потврђени су добри резултати у неутрализацији киселина, међутим, још увијек нису утврђене дугорочне посљедице присуства цинка у структури папира.

Bückeburg метода је поступак масовне деацидификације појединачних докумената (папира) развијен 1996. године у Њемачкој.³⁷ У првој фази се третирају анилинске тинте и печати катионским и анионским фиксаторима³⁸, у другој фази врши се неутрализација киселина у воденом раствору магнезијум-дикарбоната, након чега се импрегнира метил-целулозом, у сврху ојачавања структуре. Због велике брзине постројење ове врсте деацидификације, за сат времена у стању је третирати 400 папирних јединица.³⁹

Бечка метода је механички процес настао у истоименом граду и обично се врши на неуезаним новинама, које се увезују након деацидификације.

³⁵ Bukovský, V. (2005) The analysis of alkiline reserve in paper after deacidification, *Restaurator* 26(4), 208–275.

³⁶ Dufour, J., and Havermans, J. B. G. A. (2001) Study of the photo-oxidation of mass deacidified papers, *Restaurator* 22(1), 20–40.

³⁷ Wagner, B., Bulska, E., and Sobucki, W. (2008) Magnesium distribution in paper subjected to deacidification investigated by means of laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage* 9(1), 60–65.

³⁸ Фиксатори су супстанце које приликом наношења на папир реагују са писаћим материјалима и околним зраком, те формирају водонетопиви филм преко самог текста, чиме омогућавају мокро, водено уклањање нечистоћа. У овом поступку се користе *Mesitol NBS* и *Rewin EL* као фиксатори.

³⁹ Łojewska, J., Miśkowiec, P., Łojewski, T., Proniewicz, L.M. (2004) Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability* 88, 512–520.

Неутрализација се дешава приликом урањања папира у водени раствор магнезијум и калцијум-дикарбоната који су помијешани са метил-целулозом која учвршћује структуру.⁴⁰ Након што је прошао процес урањања, папири се суше на температурама од -30°C до -40°C како би био уклоњен вишак раствора без гужвања.

Закључак

Хемијским реакцијама, биоразградњом, неповољним микроклиматским условима чувања као и неадекватни руковањем, долази до деградације папирне грађе. Поред спољашњих узрока на деградацију утиче и унутрашњи састав папира. Присутност велике количине лигнина и пуниоца убрзава процес старења и распада, доводи до кртости и дисколорације усљед појаве слободних киселина.

Деацидификација је процес базиран на неутрализацији киселина алкалним солима земних метала и стварању пуфера као алкалне резерве, која гарантује неутралност одређени период. За неутрализацију користе се магнезијум и калцијум-карбонати, односно њихове водени и неводени раствори (зависно о каквом се писањем материјалу ради). Поред потапања папира у раствор, постоје и методе које се врше прскањем или у комори увођењем гаса.

Велике количине грађе штампане и писане на индустријском, киселом папиру захтијевају пажњу, те због тога долази до развоја масовне деацидификације. Како је велики број докумената писан водотопивим тинтама, методе масовне деацидификације користе органске раствараче. Највише кориштене методе су: *Bookkeeper*, *Wei T'o*, *Battelle*, *DEZ*, *Bückerburg* и Бечка метода. Поред ових, развијају су нове методе масовне деацидификације које у потпуности задовољавају све тражене стандарде (неутрализација киселина, алкални депозит као пуфер, могућност вршења поступка над свим врстама папира и писањих материјала у било ком облику (увезани или као појединачни документи), ефективност, економска исплативост, сигурност, еколошка прихватљивост и сл.).

Процесом деацидификације могуће је успорити пропадање папирне грађе под условом да се третирана грађа похрани у микро-климатски повољне услове за један органски материјал, какав је папир. Поштовањем препорука за даљње чување и правилно излагање, осигурава се дуготрајнија постојаност.

⁴⁰ Carter, H. A. (1996) Chemistry of paper preservation 3, Journal of Chemical Education 73(16), 1160-1162.

ЛИТЕРАТУРА

- BARROW, W. J. (1963) *A Two Year Research Program. Permanence/Durability of the Book*, no. 1. W. J. Barrow Research Laboratory, Inc. Richmond, Virginia.
- BARROW, W. J. (1965) *Deacidification and lamination of deteriorated documents 1938–63*, *American Archivist* 28
- BARROW, W. J. (1974) *Physical and Chemical Properties of Book Papers, 1507–1949. Permanence/Durability of the Book*, no. 7. W. J. Barrow Research Laboratory, Inc. Richmond, Virginia.
- BATY, J. W.; BARRETT, T. (2007) *Gelatin size as pH and moisture content buffer in paper*, *Journal of the American Institute for Conservation* 46, 105–121.
- BATY, J.; MINTER, W.; LEE, S. Y. (2010) *The role of electrophilic metal ions aluminium (III) and magnesium (II) in paper degradation and deacidification*, American Institute for the Conservation of Historic and Artistic Works, 38th Annual Meeting, Milwaukee.
- BAYNES-COPE, A. D. (1969) *Non-aqueous deacidification of documents*, *Restaurator* 1(1), 2–9.
- BLUHER, A., and VOGELSANGER, B. (2001) *Mass deacidification of paper*, *Chimia* 55(11), 981–989.
- BOYATZIS, C. S.; VELIVASAKI, G.; MALEA, E. (2016) *A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table*, 17. DOI: 10.1186/s40494-016-0083-4.
- BUKOVSKÝ, V. (1997) *Yellowing of newspaper after deacidification with methyl magnesium carbonate*, *Restaurator* 18(1), 25–38.
- BUKOVSKÝ, V. (1999a) *Is deacidification a step to the rescue of historic newspapers?*, *Restaurator* 20(2), 77–96.
- BUKOVSKÝ, V. (1999b) *Shall the deacidification help to save the historic paper?*, *Papir Celuloza* 54(7), 196–198.
- BUKOVSKÝ, V. (2001) *The influence of Mg on the light induced oxidation of newsprint*, *Restaurator* 22(4), 208–227.
- BUKOVSKÝ, V. (2005) *The analysis of alkiline reserve in paper after deacidification*, *Restaurator* 26(4), 208–275.
- CARTER, H. A. (1996) *Chemistry of paper preservation 3*, *Journal of Chemical Education* 73(16), 1160–1162.
- CARTER, H. A. (1996) *Chemistry of paper preservation, Part 1- The aging of paper and conservation techniques*, *Journal of Chemical Education* 73(5), 417–420.
- DUFOUR, J.; HAVERMANS, J. B. G. A. (1997) *The accelerated deterioration of deacidified paper by autoxidation*, *Proceeding of the ARSAG Conference Posters*, Paris, France, 334–335.
- DUFOUR, J.; HAVERMANS, J. B. G. A. (2001) *Study of the photo-oxidation of mass deacidified papers*, *Restaurator* 22(1), 20–40.
- DUH, J. (2021) *Stabilizacija željezno-galne tinte fitatnim postupkom*, *Godišnjak hrvatskog restauratorskog zavoda* 12/2021, 189–201.
- HON, D. N. S. (1989) *Critical evaluation of mass deacidification processes for book preservation*, *Historic Textile and Paper Material II*, ACS Symposium Series 410, American Chemical Society, Washington, DC.

- KAHROVIĆ, E. (2005) *Anorganska hemija*, Bemust d.o.o. Sarajevo.
- KATHPALIA, Y. P. (1973) *Conservation et Restauration des Documents D' Archives*, Paris, France.
- KOLAR, J.; NOVAK, G. (1996) *Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps*, Restaurator 17(1), 25–31.
- KOLAR, J.; ŠALA, M.; STRLIČ, M.; ŠELIH, V. S. (2005) *Stabilization of paper containing iron-gall ink with current aqueous processes*, Restaurator 26(3), 181–189.
- KOLAR, J.; ŠTRLIČ, M. (2004) *Evaluating the effects of treatments on iron gall ink corroded documents*, Restaurator 25(2), 94–103.
- KOLAR, J.; STRLIČ, M.; BALAZIĆ, A.; SMODIŠ, M.; MALEŠIĆ, J.; ŠALA, M. (2006) *Prototype InkCor treatments: Evaluation of effectiveness*, in: Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation, National and University Library, Ljubljana, Slovenia, 247–253.
- KRTALIĆ, M. (2008) *Pristupi, metode i dostignuća u zaštiti novina*, Vjesnik bibliotekara Hrvatske 51(¼), 1–18.
- LAZSLO, Ž.; DRAGOJEVIĆ, A. (2010) *Priručnik preventivne zaštite umjetnina na papiru*, Crescat, Zagreb.
- LIENARDY, A. (1991) *A bibliographic survey of mass deacidification treatments*, Restaurator 12, 75–103.
- LIENARDY, A. (1994) *Evaluation of seven mass deacidification treatments*, Restaurator 15(1), 1–25.
- LIENARDY, A.; DAMME, P. (1990) *Practical Deacidification*, Restaurator 11(1), 1–21.
- ŁOJEWSKA, J.; MIŚKOWIEC, P.; ŁOJEWSKI, T.; PRONIEWICZ, L. M. (2004) *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach*, Polymer Degradation and Stability 88 512–520.
- MALEŠIĆ, J.; KOLAR, J.; STRLIČ, M.; POLANC, S. (2005a) *The use of halides for stabilisation of iron gall ink containing paper- The pronounced effect of cation*, e- Preservation Science 2, 13–18.
- MALEŠIĆ, J.; KOLAR, J.; STRLIČ, M.; POLANC, S. (2005b) *The influence of halide and pseudo-halide antioxidants in Fenton-like reaction system containing copper (II) ions*, Journal of Molecular Catalysis 241, 126–132.
- MUŠNIAK, T. (2001) *Arhivi: Između digitalnih zapisa i ubrzanog propadanja gradiva na kiselom papiru. Masovna neutralizacija zapisa na kiselom papiru*, Arhivski vjesnik 44, 61–70.
- PIASEVOLI, J.; PILIPOVIĆ, D. (2004) *Radionice u Središnjem laboratoriju za konzervaciju restauraciju Hrvatskoga državnog arhiva*, Savjetovanje „Konzerviranje i restauriranje papira 4: Grafički materijal“, Ludbreg–Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod, 159–162.
- SANTUCCI, L. (1973) *Degradation of cellulose in the presence of inorganic compounds; Consequences of treatment with calcium and magnesium bicarbonate on deacidification*, Bollettino dell' Instituto Centrale per la Patologia del Libro 32, 73–87.
- SEERY, M. (2013) *Saving paper*, Education in Chemistry.
- SMITH, A. (1999) *The Future of the Past: Preservation in American Research Libraries*, CLIR (Council on Library and Information Resources), Washington, DC.
- SMITH, R. D. (1970) *Nonaqueous Deacidification of Paper and Books*, University of Chicago, Chicago, IL.

- SMITH, R. D. (1977) *Design of a liquefied gas mass deacidification system for paper and books*, Preservation of Paper and Textiles of Historic and Artistic Value, Advances in Chemistry Series 164, 149–158, Washington, DC.
- SMITH, R. D. (1987) *Deacidifying library collections: Myths and realities*, Restaurator 8(2/3), 69–93.
- SMITH, R. D. (2004) *Paper stability and collection risk: A perspective and choices*, Restaurator 25(3), 199–210.
- STAUDERMAN, S. D.; BRÜCKLE, I.; BISCHOFF, J. J. (1995) *Observations on the Use of Bookkeeper Deacidification Spray for the Treatment of Individual Objects*, The Book and Paper Group Annual.
- TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) (2002b) T 435 om-02: *Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (hot extraction method)*, 2002–2003 TAPPI Test Methods, TAPPI Press, Atlanta, GA.
- TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) (2002c) T5 29 om-99: *Surface pH measurement of paper*, 2002–2003 TAPPI Test Methods, TAPPI Press, Atlanta, GA.
- VALLAS, P. (1993) *Mass deacidification at the Bibliotheque- Nationale (Sable-sur-Sarthe Center)- Assessment after 2 years of operation (Late 1992)*, Restaurator 14(1), 1–10.
- VOKIĆ, D. (2000) *Mikrobiološka destrukcija spomenika kulture: Preventivno konzerviranje i vlaga*, Zagreb: Hrvatski restauratorski zavod.
- VOKIĆ, D. (2007) *Put do suvremene konzervatorsko-restauratorske struke i problemi terminologije: Smjernice konzervatorsko-restauratorskog rada*, Dubrovnik–Zagreb: KR centar, Hrvatsko restauratorsko društvo.
- WAGNER, B.; BULSKA, E.; SOBUCKI, W. (2008) *Magnesium distribution in paper subjected to deacidification investigated by means of laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy*, Journal of Cultural Heritage 9(1), 60–65.