

VLIV KYSELINY ŠŤAVELOVÉ NA VLASTNOSTI PAPÍRU

1. Úvod

Kyselina šťavelová se v restaurátorské praxi používá při odstraňování rezavých skvrn vzniklých společným působením železných předmětů (sponky, svorky..) a vlhkosti. Podle intenzity rezavých skvrn a mechanických vlastností papíru se používá kyselina šťavelová v 2% nebo 4% roztoku. Dokument je možné namočit do lázně (na 10 až 45 min) nebo používat kyselinu lokálně formou obkladu umístěného na místa se skvrnami od rzi. Jako obklad lze použít silný filtrační papír nebo je možné rozmíchat kyselinu šťavelovou ve velmi hustém vodném roztoku Tylose (MH 4000, C 6000). Působení kyseliny je třeba neutralizovat roztokem uhličitanu a poté důkladně vyprat v destilované vodě.

2. Experimentální část

Pro ověření vlivu kyseliny šťavelové na mechanické, chemické a optické vlastnosti papíru byly vybrány tři typy papírových podložek stejné gramáže (80 g/m²):

- filtrační papír Whatman 1 [W]
- nažloutlý bezdřevý papír, zaklížený, rok 1949 (modrý tisk, barevné inkousty a razítka) [B]
- žlutý dřevitý papír, zaklížený, 2. polovina 20. století [D]

Polovina papírových vzorků byla namočena do 2% roztoku kyseliny šťavelové na 40 minut a druhá polovina byla namočena do 4% roztoku na dobu 20 minut. Následně byly vzorky odkyseleny v lázni 1% roztoku uhličitanu sodného po dobu 10 minut a důkladně proprány v destilované vodě.

Umělé stárnutí

Vzorky byly stárnuty ve vlhké atmosféře v klimatizační komoře (Sanyo Gallenkamp PLC, VB) při teplotě 80°C a 65% relativní vlhkosti (dle ISO 5630/3 – 1981) po dobu 28 dní.

Metodika měření

Vzorky o šířce $15 \pm 0,1$ mm byly před měřením kondicionovány dle ISO 187 při 23°C a 50% relativní vlhkosti po dobu 24 hodin. Mechanické vlastnosti vzorků byly měřeny v podélném i příčném směru.

Výsledky měření mechanických vlastností byly statisticky zpracovány. Byl vypočten aritmetický průměr, směrodatná odchylka a interval spolehlivosti při hladině významnosti $\alpha = 0,05$.

Stanovení odolnosti v přehýbání

Odolnost v přehýbání byla stanovena dle ČSN 50 0305 na zkušebním přístroji podle Schoppera (VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, Německo) při minimálním a maximálním tahu pružin 3,04 – 3,97 N. Udává se počtem dvojohybů zvlášť pro podélný a příčný směr.

Stanovení tržného zatížení

Tržné zatížení je zatížení změřené při zkoušce tahem, při němž dochází k přetržení proužku papíru stanovené délky a jednotkové šířky za stanovených podmínek.

Udává se v kNm^{-1} . Tržné zatížení bylo stanoveno na přístroji TZ 40 (VEB Thüringer Industriewerk, Rauenstein, Německo) podle ISO 1924 – 2. Vzdálenost klem byla $50 \pm 0,1$ mm.

Stanovení změn optických vlastností

Barevná diference byla stanovena přenosným spektrofotometrem CM – 2600 d, (Minolta, Japonsko). Byla sledována celková barevná diference ΔE , jasová odchylka ΔL a Δa , Δb znázorňující rozdíly pozic v kolorimetrickém diagramu CIELAB. Měření probíhala při 2° standardním pozorovateli.

Stanovení pH

Hodnoty pH byly stanoveny metodou studeného extraktu podle ISO 6588 na přístroji PerpHecT–metru, model 370 za použití výluhové kombinované elektrody PerpHecT Ross 8272 BN (ATI ORION, USA).

3. Výsledky

U žádného vzorku papíru nedošlo vlivem aplikace roztoku kyseliny šťavelové k jeho mechanickému poškození. Dřevitý i bezdřevý papír se hůře smáčel vzhledem k vysokému stupni zaklížení. U bezdřevého papíru, který byl popsán různými typy psacích látek a razítek, došlo k rozmytí vodorozpustných psacích látek a k zeslabení jejich intenzity.

Stanovení odolnosti v přehýbání

Aplikace vodného roztoku kyseliny šťavelové a její následná neutralizace způsobila pokles počtu dvojohybů u filtračního papíru Whatman 1. Je otázkou, jestli na snížení počtu dvojohybů nemá vliv vzhledem k charakteru papíru již pouhé namočení do vody. Po umělém stárnutí klesl dále počet dvojohybů pouze u neošetřeného papíru Whatman 1, tyto hodnoty jsou srovnatelné s počtem dvojohybů ošetřených stárnutých vzorků.

U zbývajících dvou typů papíru nedošlo po ošetření k žádným výrazným změnám v počtu dvojohybů. Vlivem stárnutí klesl u neošetřených vzorků počet dvojohybů na jeden, u ošetřených vzorků byl pokles maximálně o 70 % původních hodnot. Hodnoty jsou uvedeny v grafech č.1 a 2.

Tab. č. 1 – Počet dvojohybů u filtračního papíru Whatman 1

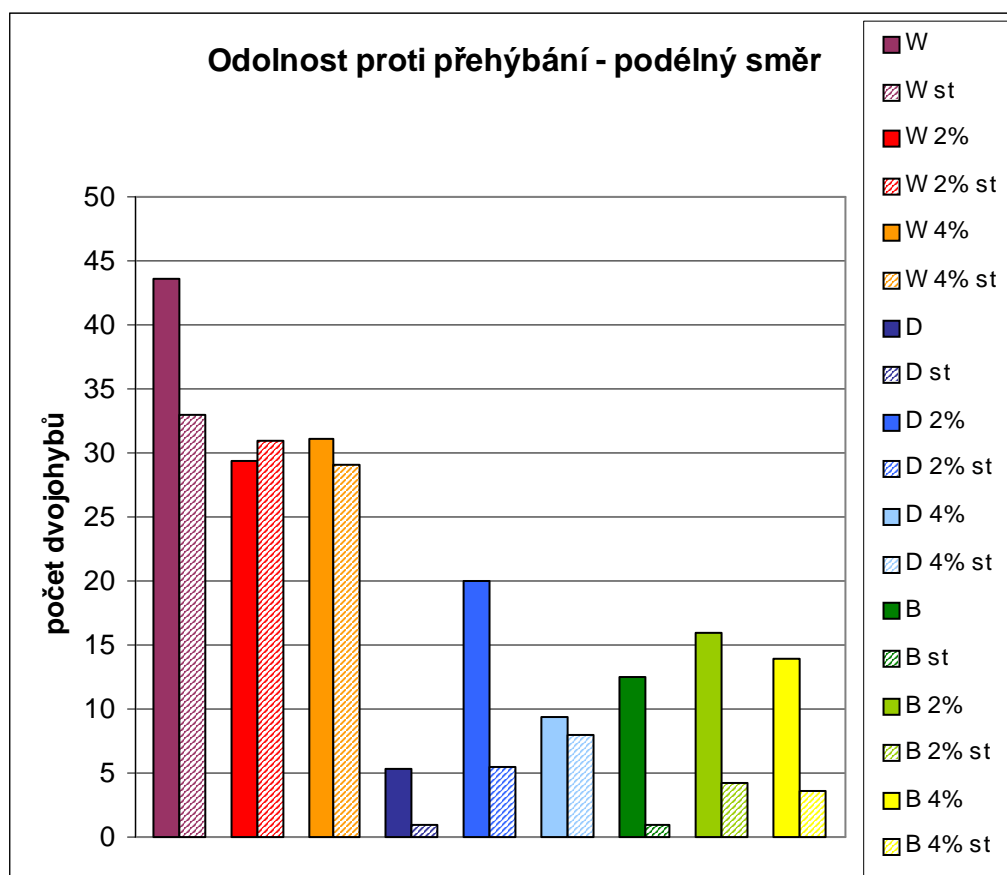
	W		W 2%		W 4%		W stárnutý		W2% stárnut		W4%stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	43,62	18,70	29,30	16,45	31,06	15,30	32,94	15,90	30,93	14,45	29,12	17,85
S	9,17	3,03	4,41	2,21	2,00	2,56	6,66	3,01	4,45	2,70	5,96	3,38
q	4,17	1,42	2,07	1,04	1,00	1,20	3,31	1,41	2,46	1,27	3,06	1,58

Tab. č. 2 – Počet dvojohybů u dřevitého papíru

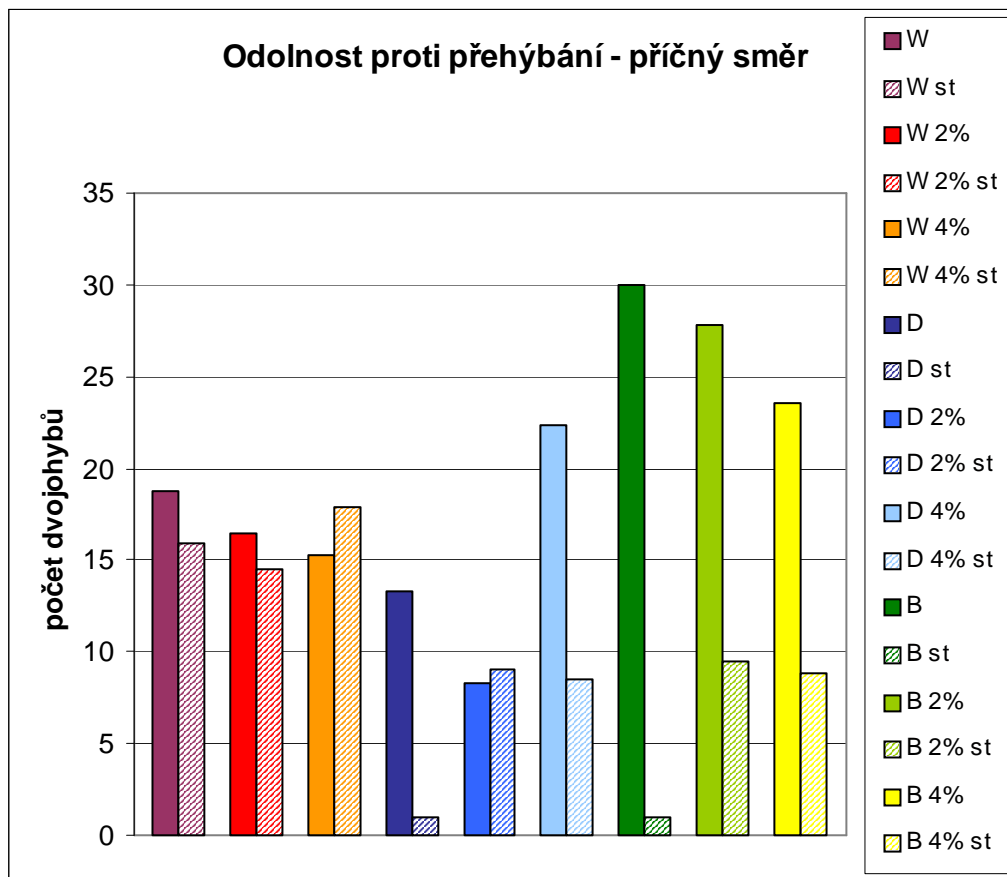
	D		D 2%		D 4%		D stárnutý		D2% stárnut		D4% stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	5,30	13,29	19,95	8,25	9,41	22,30	1,00	1,00	5,52	9,05	8,00	8,55
S	2,64	4,20	7,40	3,21	3,62	7,74	0	0	2,40	2,87	2,96	3,17
q	1,24	1,91	3,46	1,50	1,65	3,62	0	0	1,09	1,34	1,39	1,48

Tab. č. 3 – Počet dvojohybů u bezdřevého papíru

	B		B 2%		B 4%		B stárnutý		B2% stárnut		B4% stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	12,55	29,94	15,95	27,80	13,85	23,50	1,00	1,00	4,20	9,45	3,65	8,85
S	4,61	13,26	5,65	7,93	2,64	7,62	0	0	1,06	3,63	0,75	2,16
q	2,16	7,07	2,65	4,39	1,24	4,06	0	0	0,49	1,70	0,35	1,01



Graf č. 1 – Vliv kyseliny šťavelové na počet dvojohybů v podélném směru



Graf č. 2 - Vliv kyseliny šťavelové na počet dvojohybů v příčném směru

Stanovení tržného zatížení

Výsledky hodnot tržného zatížení jsou zobrazeny v grafech č.3 a 4. U všech třech typů vzorků po ošetření kyselinou šťavelovou a její následné neutralizaci klesla hodnota tržného zatížení a to maximálně o 25 %. Vlivem umělého stárnutí došlo u všech vzorků k poklesu hodnot, který byl největší (20 % – 23 %) u neošetřeného dřevitého i bezdřevého papíru.

Tab. č. 4: Hodnoty tržného zatížení [kNm^{-1}] pro filtrační papír Whatman 1

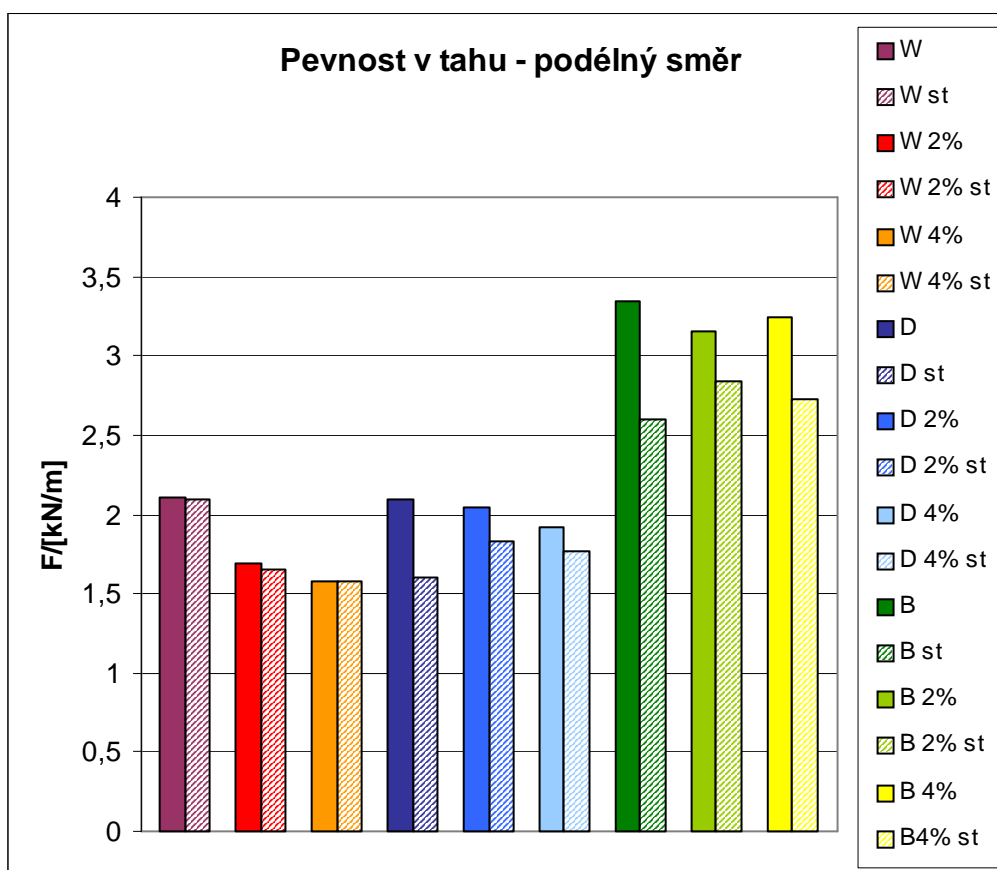
	W		W 2%		W 4%		W stárnutý		W2% stárnut		W4%stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	2,110	1,450	1,689	1,169	1,577	1,120	2,097	1,385	1,658	1,128	1,579	1,163
S	0,037	0,038	0,055	0,027	0,065	0,024	0,075	0,030	0,075	0,019	0,081	0,040
q	0,026	0,027	0,039	0,019	0,046	0,017	0,054	0,021	0,054	0,013	0,058	0,029

Tab. č. 5: Hodnoty tržného zatížení [kNm^{-1}] pro dřevitý papír

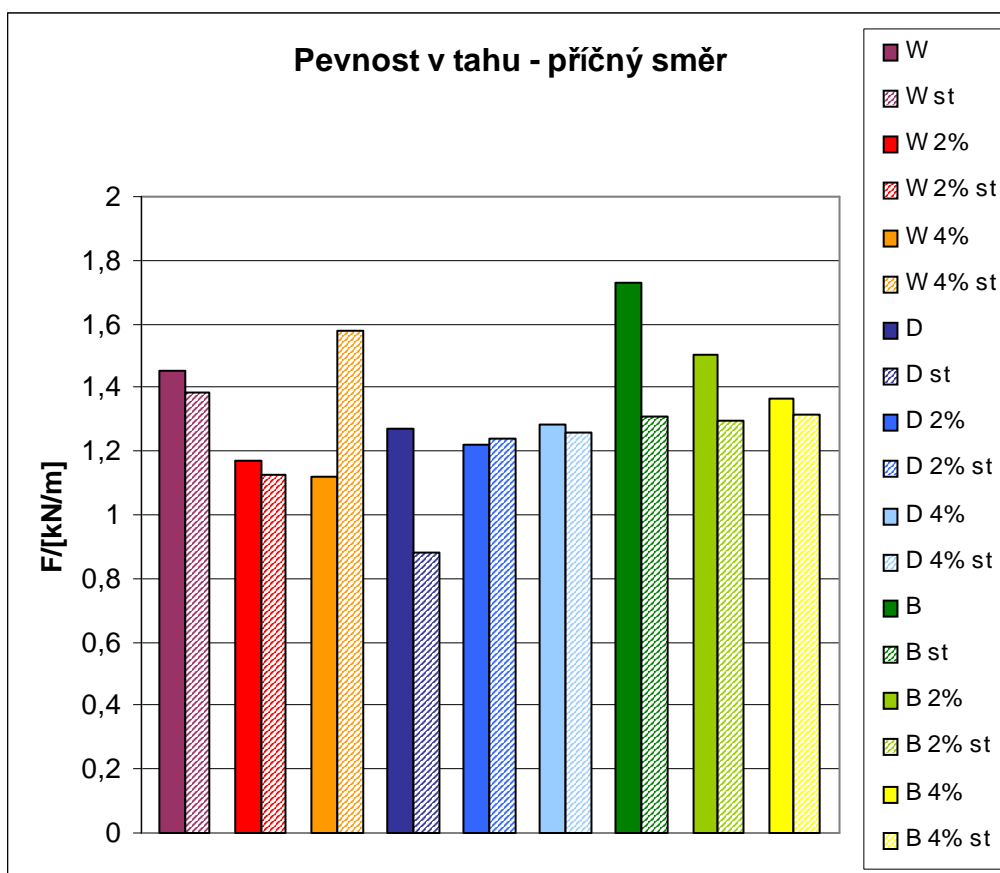
	D		D 2%		D 4%		D stárnutý		D2% stárnut		D4%stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	2,096	1,271	2,047	1,222	1,921	1,285	1,601	0,881	1,833	1,239	1,771	1,260
S	0,125	0,061	0,195	0,047	0,160	0,089	0,144	0,053	0,093	0,064	0,098	0,047
q	0,089	0,043	0,139	0,034	0,114	0,063	0,103	0,038	0,067	0,045	0,070	0,034

Tab. č. 6: Hodnoty tržného zatížení [kNm^{-1}] pro bezdřevý papír

	B		B 2%		B 4%		B stárnutý		B2% stárnut		B4%stárnut	
	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč	podél	napříč
d	3,350	1,728	3,160	1,503	3,240	1,366	2,600	1,311	2,843	1,298	2,720	1,317
S	0,206	0,054	0,209	0,026	0,779	0,004	0,251	0,056	0,151	0,0074	0,208	0,036
q	0,148	0,039	0,150	0,019	0,557	0,003	0,180	0,040	0,108	0,0053	0,149	0,026



Graf č. 3 – Vliv kyseliny šťavelové na hodnoty tržného zatížení v podélném směru



Graf č. 4 - Vliv kyseliny šťavelové na hodnoty tržného zatížení v podélném směru

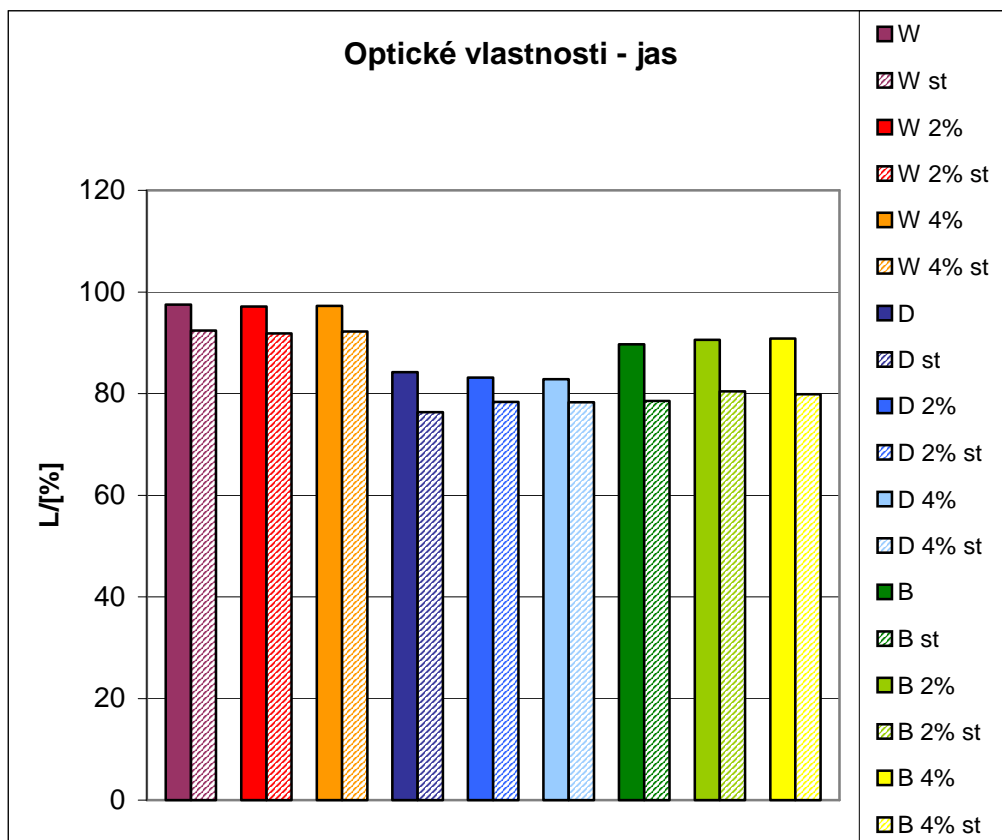
Sledování změn optických vlastností

U filtračního papíru Whatman 1 nedošlo po aplikaci roztoků k žádné výrazné barevné změně i hodnota celkové barevné diference je velmi nízká. Ke změně optických vlastností došlo až vlivem umělého stárnutí, ošetřené dokumenty v porovnání se standardním filtračním papírem více zežloutly.

Použití kyseliny šťavelové a neutralizačních roztoků se u dřevitého i bezdřevého papíru projevilo změnou barevnosti – posunuta do žlutozelené oblasti v kolorimetrickém systému CIELAB. Vlivem umělého stárnutí všechny vzorky výrazně ztmavly a zežloutly, překvapivě nejvíce neošetřené vzorky (vykazují nejvyšší hodnotu celkové barevné diference). Hodnoty optických vlastností jsou uvedeny v tabulce č.7 a grafu 5.

Tab. č. 7: Vliv kyseliny šťavelové na změny optických vlastností

vzorek	L	a	b	ΔE
W	97,52	0,02	2,31	
W 2%	97,16	0,05	2,35	0,41
W 4%	97,27	0,05	2,37	0,27
W stárnutý	92,43	1,07	7,64	7,45
W 2% stárnutý	91,86	1,05	9,52	9,23
W 4% stárnutý	92,22	0,99	9,33	8,86
D	84,24	1,62	17,13	
D 2%	83,12	-0,08	18,68	2,62
D 4%	82,81	-0,10	18,96	2,91
D stárnutý	76,33	4,21	21,54	9,41
D 2% stárnutý	78,36	3,30	22,92	8,43
D 4% stárnutý	78,30	3,30	22,81	8,38
B	89,69	0,11	10,94	
B 2%	90,58	-0,15	11,48	1,14
B 4%	90,85	-0,13	10,84	1,20
B stárnutý	78,53	3,22	17,85	13,47
B 2% stárnutý	80,42	3,01	16,39	11,13
B 4% stárnutý	79,89	3,12	16,63	11,70



Graf č. 5 – Vliv kyseliny šťavelové na hodnoty jasu papírových vzorků

Stanovení pH

Ponoření vzorků do roztoku kyseliny šťavelové nezpůsobilo pokles hodnot pH, naopak se projevilo použití neutralizační lázně, jež zvýšila hodnotu pH u filtračního papíru Whatman 1 i u dřevitého papíru. Bezdřevý papír, který je hodně klížený, naopak zaznamenal pokles hodnoty pH až o 30 %. Vlivem umělého stárnutí poklesla hodnota pH u všech vzorků, nejvýraznější pokles byl u neošetřeného bezdřevého papíru.

Tab. č. 8: pH studeného extraktu

	W	W 2%	W 4%	D	D 2%	D 4%	B	B 2%	B 4%
pH	8,20	10,00	10,34	4,58	8,26	8,34	8,48	5,91	6,85
pH stárnutý	7,63	7,09	7,03	4,22	7,65	7,33	4,29	5,07	6,13

4. Závěr

Z výsledků měření vyplývá, že použití kyseliny šťavelové na odstraňování rezavých skvrn na papírové podložce je možné. Nezbytná je však následná neutralizace roztokem uhličitanu sodného a důkladné promytí v destilované vodě (vznikající šťavelan sodný je dobře rozpustný ve vodě a tudíž odstranitelný). Aplikace roztoků neměla zásadní vliv na mechanické, optické a chemické vlastnosti, hodnoty měření zůstávají srovnatelné s původními neošetřenými vzorky, a to i po umělém stárnutí. Výraznější vliv může mít kyselina šťavelová na hodnotu pH, není-li provedena důkladná neutralizace. Dále měření prokázala, že není téměř žádný rozdíl mezi aplikací 2% roztoku po dobu 40 minut a 4% roztoku po dobu 20 minut.

Jaký zvolit typ aplikace záleží především na vlastnostech dokumentu (mechanická pevnost atd.) a na intenzitě, velikosti a množství skvrn, které je třeba odstranit. Zároveň je třeba si uvědomit, že aplikace formou ponoru ve vodných roztocích může způsobit rozpětí vodorozpustných psacích látek. Kyselina šťavelová také odbarvuje psací látky (př. změna pH) a v některých případech může dojít i k vybělení samotné papírové podložky. V těchto případech je pak vhodnější použití lokálního obkladu filtračním papírem nebo hustého roztoku vhodného éteru celulózy a kyseliny šťavelové.

Upozornění:

Při práci s kyselinou šťavelovou je třeba pracovat s roztoky, připravené v destilované nebo demineralizované vodě. Vápenaté a hořečnaté soli kyseliny šťavelové (vznikající z tvrdé vody) nejsou ve vodě rozpustné, vytvářejí bílé sraženiny a zbytečně zatěžují ošetřovaný objekt. Proto, i pokud se uvažuje o následné neutralizaci dokumentu vápenatými a hořečnatými sloučeninami (např. metodou podle Barrowa), je lépe kyselinu šťavelovou i její sloučeniny železa předem odstranit důkladným vypráním.

Pozn: Při práci s kyselinou je třeba dbát na ochranu zdraví (alespoň rukavice). Kyselina šťavelová je zdraví škodlivá látka při styku s kůží a při požití.