

# Odkyselování „in situ“

Jiří Neuvirt

## 1. Úvod

V minulém roce (2007) byla vypracována a prakticky ověřena metodika odkyselování knih „in situ“, umožňující odkyselení knižního bloku, aniž je ovlivněna knižní vazba a knižní desky. Její princip spočívá v tom, že zhruba (podle plošné hmotnosti papíru) mezi každý 6. list vložíme tenký papír naplněný  $\text{CaCO}_3$  nebo jinou alkalicky reagující látkou a zhruba za každý 12 list navlhčený filtrační (absorpční) karton. Knižní desku od bloku oddělíme plastovou folií. Celý soubor vakuově zabalíme. Vnitřní podtlak způsobí, že kniha je stlačena, knižní blok rovnoměrně provlhčen a alkalická látka může difundovat do knižního bloku a neutralizovat přítomné kyselé sloučeniny. Tento proces trvá 3 až 7 dní. Poté se kniha vyjme a usuší – nejlépe opět standardním postupem vakuového balení, které zamezí deformaci listů a desky. Protože vkládání papírů zvětšuje tloušťku bloku, je nutno silné knihy odkyselovat po částech, které oddělíme od ostatního bloku folií. Jinak dojde k poškození vazby.

V letošním roce jsme se zaměřili na vliv dlouhodobého stárnutí na mechanické vlastnosti papíru knih odkyselených různými variantami metody „in situ“ ve srovnání s metodou Bookkeeper a odkyselením postřikem MMMK.

## 2. Použité vzorky a metody zkoušení

Zkušební kniha – Balík K.: Nedělní a sváteční čítanka (Praha 1923), 288 stran, vytištěná na papíře (60g/m<sup>2</sup>) s obsahem dřevoviny, kysele klížená, které je k dispozici asi 15 exemplářů.

Pevnostní vlastnosti – měřeny na horizontální trhačce Alwetron výrobek firmy Lorentzen-Wettré. Testován je vždy celý tiskový arch, který je složen tak, jak je složený v knize. V případě *zkušební knihy* tvoří 12 knižních listů. Tiskový arch řežeme na zkušební proužky složený. Získáme 10 zkušebních souborů, z nichž každý obsahuje po jednom zkušebním proužku z každého listu, tedy celkem 12 proužků. Pět zkušebních souborů necháme stárnout a pět zbývajících necháme jako srovnávací. K nim vztahujeme pokles pevnostních vlastností vlivem stárnutí.

Stanovení alkalické rezervy – postupujeme podle ČSN ISO 10716

Stanovení pH horkého výluhu – standardní postup byl modifikován, aby se snížilo množství potřebného vzorku. Využil se materiál, u kterého se stanovovala alkalická rezerva. Ke stanovení byl vzat přesně 1g vzorku nastříhaného na malé kousky a vložen do 50ml destilované vody v 250ml Erlenmayerově baňce, jejíž hrdlo je zakryto hodinovým sklem. Směs přivedeme opatrně k varu a 5 minut velmi mírný var udržujeme (hodinové sklo nesmí na hrdle baňky poskakovat). Poté odstavíme a necháme za občasného promíchání 30 min chladnout. Vychladlý vzorek podle potřeby dochladíme pod vodou na laboratorní teplotu a stanovíme v něm pH. Měříme-li mimo baňku, vzorek musíme do ní kvantitativně vrátit (včetně oplachu elektrody a pomocné nádoby). Poté vzorek zředíme destilovanou vodou na cca 100ml a uvedeme k varu, odstavíme a dále pokračujeme podle postupu na stanovení alkalické rezervy.

Zvolené podmínky stárnutí 30, 60 a 90 dnů:

- Suché stárnutí při 105°C v laboratorní sušárně s nucenou cirkulací vzduchu a odvětráním do vnějšího prostředí. Zkušební proužky jsou volně zavěšeny v prostoru sušárny.
- Stárnutí v uzavřeném prostoru při 80°C. Vzorek – 12 zkušebních proužků - je vzduchotěsně uzavřen do kultivační zkumavky (vnitřní objem 34 ml) opatřené šroubovým uzávěrem a těsněním. Před uzavřením do zkumavky je vzorek klimatizován při 23°C a 40% r.v.

Použité vzorky jsou získány z různě odkyselené zkušební knihy:

Označení vzorku	Podmínky odkyselení	Alkalická rezerva	pH
MMMK - 1	jeden postřík metanolovým roztokem MMMK	0,25	6,19
MMMK - 2	dvojnásobný postřík metanolovým roztokem MMMK	0,59	8,31
MMMK - 3	trojnásobný postřík metanolovým roztokem MMMK	1,29	8,97
Ca(OH) <sub>2</sub> - 1	Alkalický papír plněn Ca(OH) <sub>2</sub> , poměr alkalického a kyselého papíru je <b>1:12</b>	2,2	10,17
Ca(OH) <sub>2</sub> - 2	Alkalický papír plněn Ca(OH) <sub>2</sub> , poměr alkalického a kyselého papíru je <b>1:6</b>	2,8	10,49
CaCO <sub>3</sub>	Alkalický papír plněn CaCO <sub>3</sub> , poměr alkalického a kyselého papíru je <b>1:6</b>	0,19	6,10
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	Ve zvlhčovací vodě je rozpuštěn NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (1% vztaženo na hmotnost knihy)	0,22	6,20
BOOKEEPER	Standardní postup provedený v Národní knihovně ve Varšavě (červen 2008)	0,35	7,27
Neodkys.	Původní neodkyselený vzorek	(-019)	4,46
NaCit	Ve zvlhčovací vodě je rozpuštěn citrátový anion (1% vztaženo na hmotnost knihy)	0,20	6,82
HCit	Ve zvlhčovací vodě je rozpuštěn kyselý citrátový anion (1% na hmotnost knihy)	0,19	6,04

*Pozn.: Pokud není uvedeno jinak je jako alkalický papír použit cigaretový papír plněný CaCO<sub>3</sub>  
Alkalická rezerva je uvedena v %CaCO<sub>3</sub>*

### 3. Výsledky a diskuze

Na obrázcích 1a až 1c je uvedeno zachování tržného zatížení, protažení při přetržení a součin těchto dvou veličin po urychleném stárnutí suchým teplem při 105°C po dobu 30, 60 a 90 dní. Hodnoty jsou uvedeny v procentech hodnot původního nestárnutého vzorku. Podobně na obr. 2a až 2c jsou výsledky po stárnutí v uzavřeném prostoru v kultivačních zkumavkách při 80°C. Hodnoty součinu  $TZ \times L$  charakterizují práci potřebnou na přetržení a lépe vystihují degradaci pevnostních vlastností.

Z výsledků je patrná očekávaná skutečnost, že vzorky, které mají alkalickou rezervu, stárnou pomaleji, než vzorky, které ji nemají. Samozřejmě vzorky neodkyselené a vzorky, kde odkyselení ještě neproniklo do struktury vláken (Bookkeeper), stárnou nejrychleji. U vzorku odkyseleného metodou Bookkeeper v červnu 2008 je to patrné zejména po stárnutí suchým teplem při 105°C. Ačkoli změřenou alkalickou rezervu má téměř dvojnásobnou oproti vzorku odkyselenému metodou „in situ“ (0,38 oproti 0,22 %CaCO<sub>3</sub>), vzorek stárne stejně rychle jako vzorek neodkyselený. Bude to jednak tím, že toto stárnutí probíhá v podmínkách, kdy vzorky jsou volně zavěšeny v prostoru sušárny v proudu cirkulujícího vzduchu a nezakotvené mikročástice MgO se mohou uvolnit z povrchu papíru a tím se alkalická rezerva ochudí. Dalším a podstatnějším důvodem ale bude skutečnost, že papír je zcela zbaven adsorbované vody a tím i prostředí, ve kterém může probíhat neutralizace v heterogenním systému jako je papír.

Druhá metoda urychleného stárnutí probíhá v uzavřeném prostoru s relativní vlhkostí 40 až 45%. Oproti stárnutí suchým teplem je degradace vzorků odkyselených metodou Bookkeeper srovnatelná s ostatními vzorky s malou alkalickou rezervou. Důvodem je to, že jednak vzorky stárnou v klidu a nedochází k uvolňování částic MgO a dále zvýšená teplota a přirozená relativní vlhkost napomáhají transformaci MgO na Mg(OH)<sub>2</sub>, který se může difúzí šířit vodním filmem naadsorbované vody. Do konečné formy na MgCO<sub>3</sub> ale transformace už neproběhne, protože v uzavřeném prostoru není dostatek potřebného CO<sub>2</sub>.

Zajímavý je průběh poklesu pevnostních vlastností v průběhu stárnutí (obr. 3a a 3b). U obou typů stárnutí je pokles v první fázi stárnutí největší a souvisí s alkalickou rezervou. V další fázi stárnutí je u stárnutí suchým teplem relativní pokles pevnosti stejný u všech vzorků, kdežto u stárnutí v uzavřeném prostoru nadále vzorky s nižší alkalickou rezervou stárnou rychleji. Ke konci stárnutí v uzavřeném prostoru se zřejmě projeví vyčerpání kyslíku a pokles pevnosti se zpomaluje. Viz neodkyselený vzorek.

### Efekt citrátového iontu

Ve snaze ovlivnit tmavnutí vzorků při odkyselování byl použit citrátový anion ve zvlhčovací vodě. Jeho přítomnost zamezí skokovému nárůstu pH v sousedství alkalického papíru a vzhledem k tomu, že tvoří s Ca kationem komplexy podstatně rozpustnější než  $\text{CaCO}_3$ , lze očekávat i zvýšení alkalické rezervy na konci odkyselení. V současné době jsou k dispozici výsledky stárnutí po 30 dnech (obr. 1 – 3), které ukazují, že i když změřená alkalická rezerva není nijak vysoká, pokles pevnosti se zpomalil a pohybuje se na úrovni vzorků s vysokou alkalickou rezervou ( $\text{Ca(OH)}_2$ , MMMK-2 a MMMK-3). Vzhledem k tomu, že ještě probíhá další stárnutí, bude nutno na definitivní závěry počkat. Pokud se naznačený trend potvrdí, bude vhodné v tomto směru pokračovat.

Na obr. 4 je uvedena souvislost alkalické rezervy a pH u papírů odkyselených v přítomnosti citrátového iontu a to včetně hodnot dosažených po stárnutí. Z něho je patrné, že při aplikaci kyselé formy je při daném pH v papíru vyšší alkalická rezerva, což by mohlo být přínosné při odkyselování pomocí alkalického papíru plněného  $\text{Ca(OH)}_2$ .

## **4. Odhad nákladů na odkyselování metodou „in situ“.**

### Předpoklady

Cena alkalického papíru (AP) Kč/kg:	100	
Cena filtračního papíru (FP) Kč/kg:	60	
Mzdové náklady na den Kč:	1000	
Režijní náklady na den Kč:	1000	(100% z mezd)
Počet odkyselených knih za den:	10	

Standardní kniha

-formát A4

-papír 80g/m<sup>2</sup>

-počet listů 200

-spotřeba FP 0,3kg 20 Kč

-spotřeba AP 0,05kg 5 Kč

Nutné vybavení zahrnuté v režijních nákladech

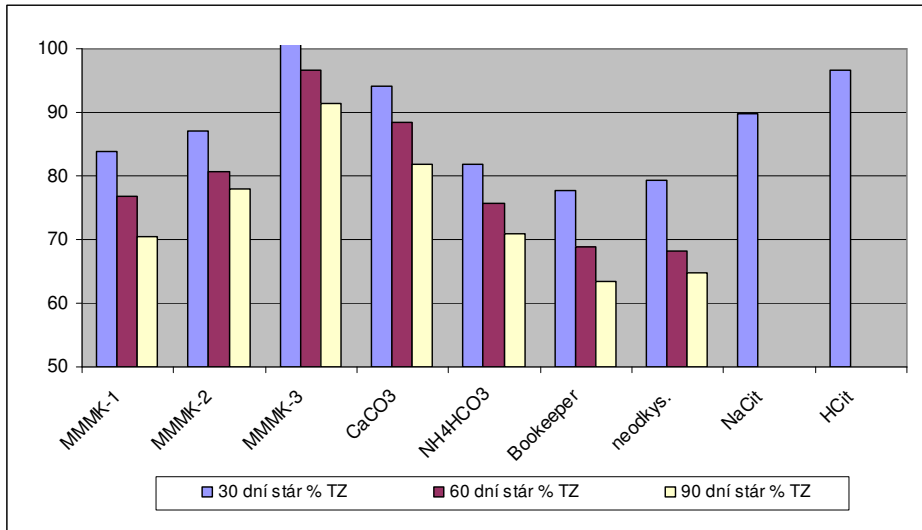
-vakuová balička

-váhy

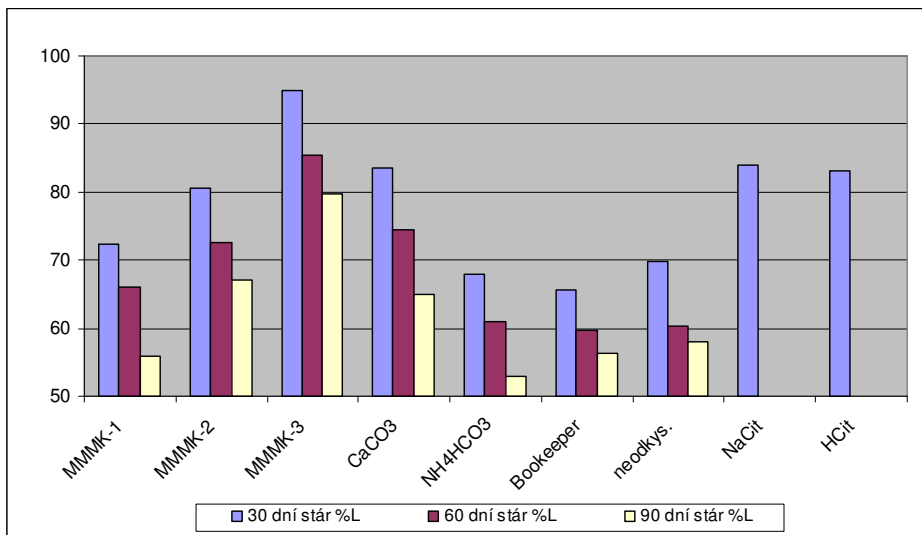
-sušárna

Denní náklady (odkyselení 10 knih):  $1000+1000+250 = 2250$  Kč tj.

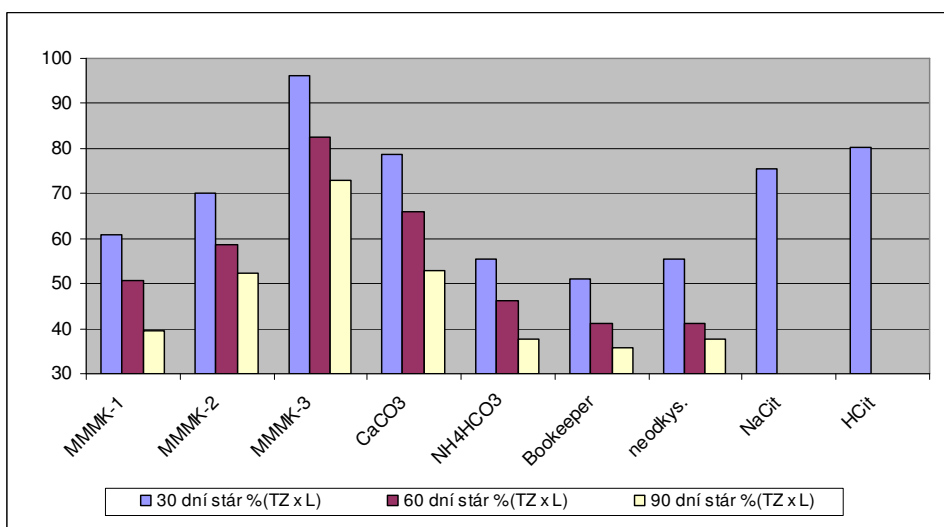
<b>Náklad na odkyselení standardní knihy: 225 Kč</b>
--



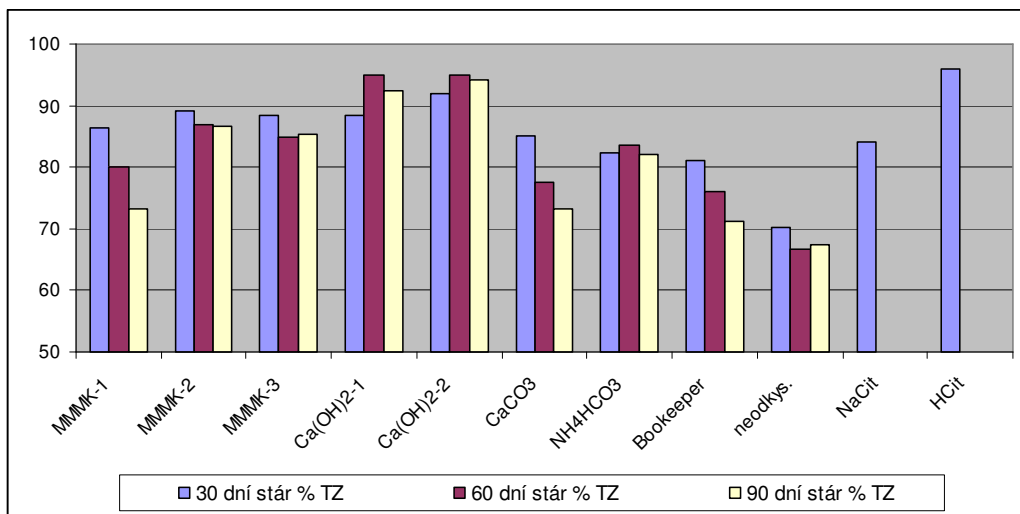
Obr. 1a: Zachování tržného zatížení po stárnutí suchým teplem 105°C



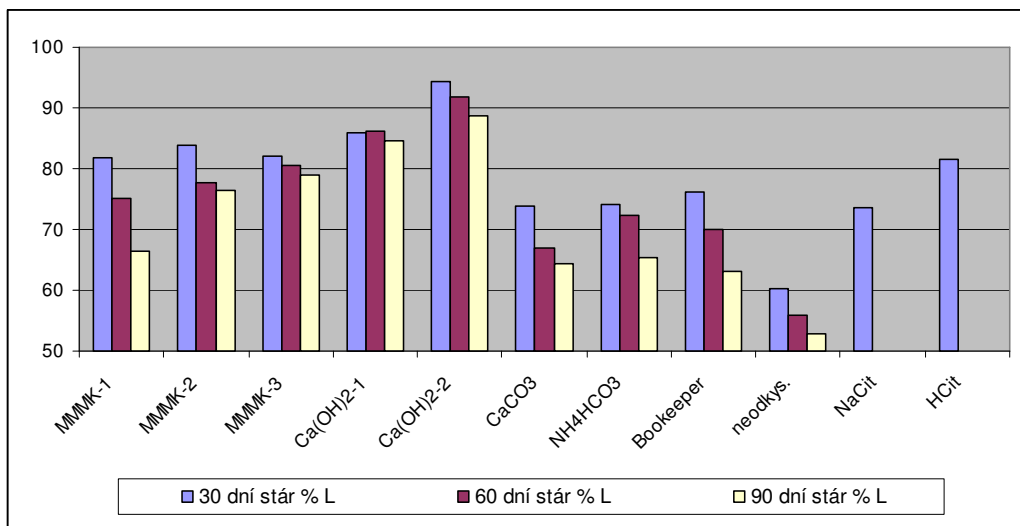
Obr. 1b: Zachování protažení po stárnutí suchým teplem 105°C



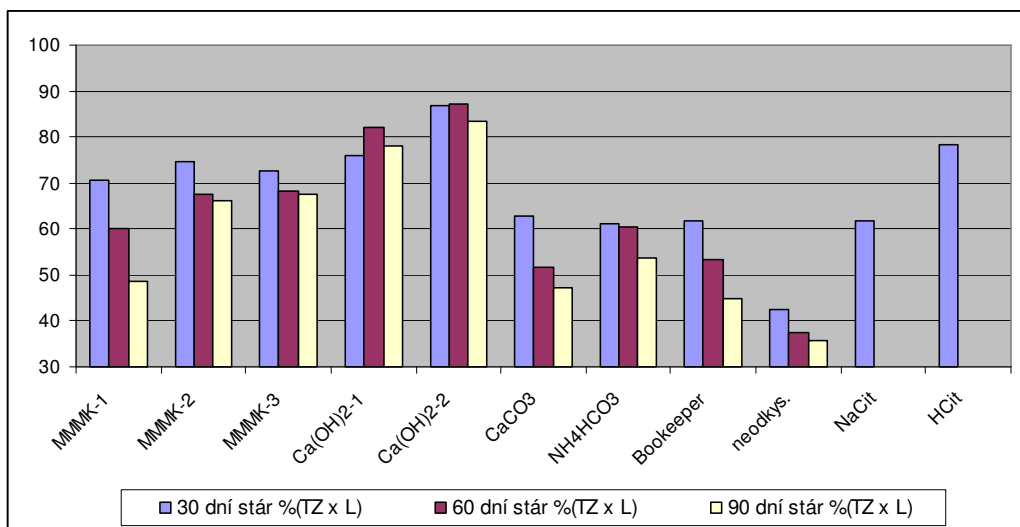
Obr. 1c: Zachování součinu tržného zatížení a protažení po stárnutí suchým teplem 105°C



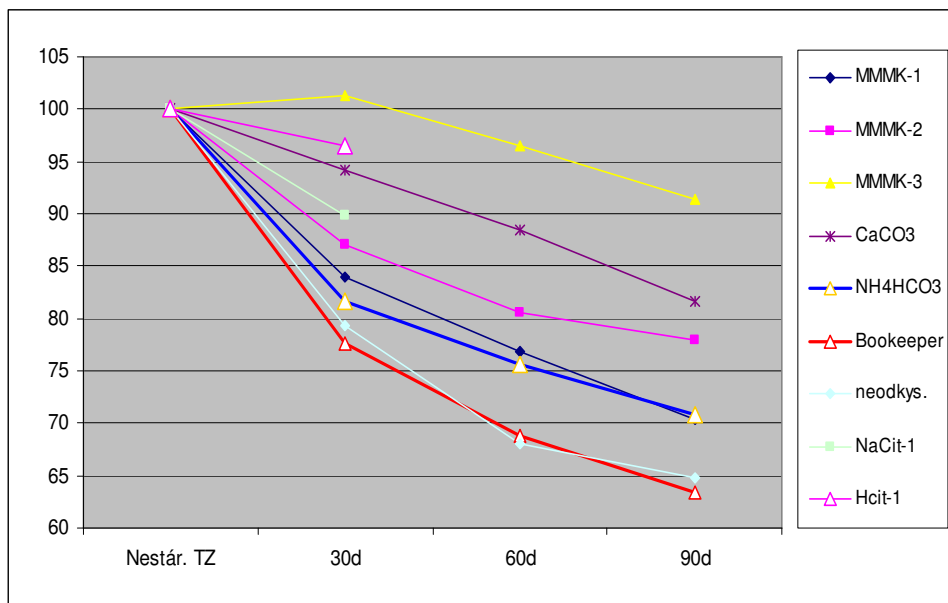
Obr. 2a: Zachování tržného zatížení po stárnutí v kultivačních zkumavkách při 80°C



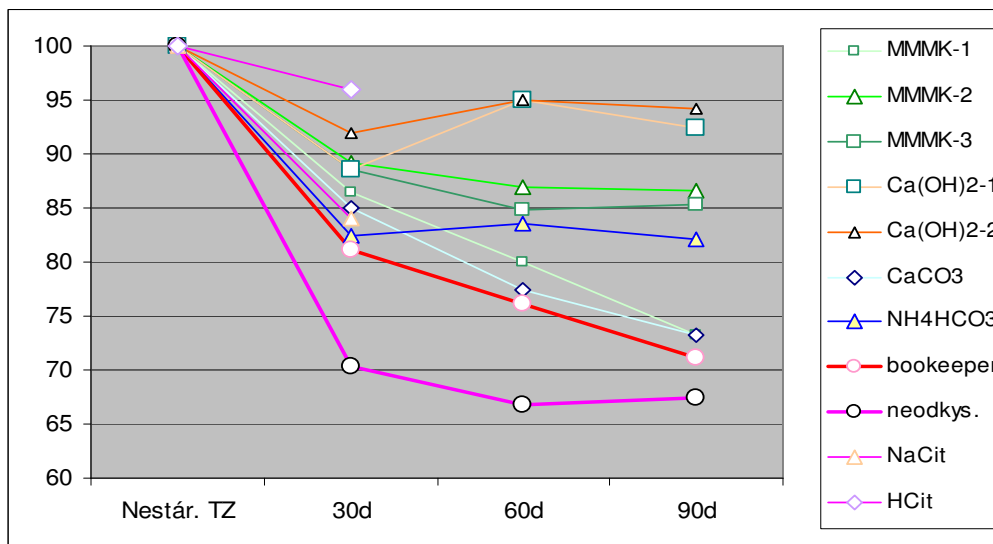
Obr. 2b: Zachování protažení po stárnutí v kultivačních zkumavkách při 80°C



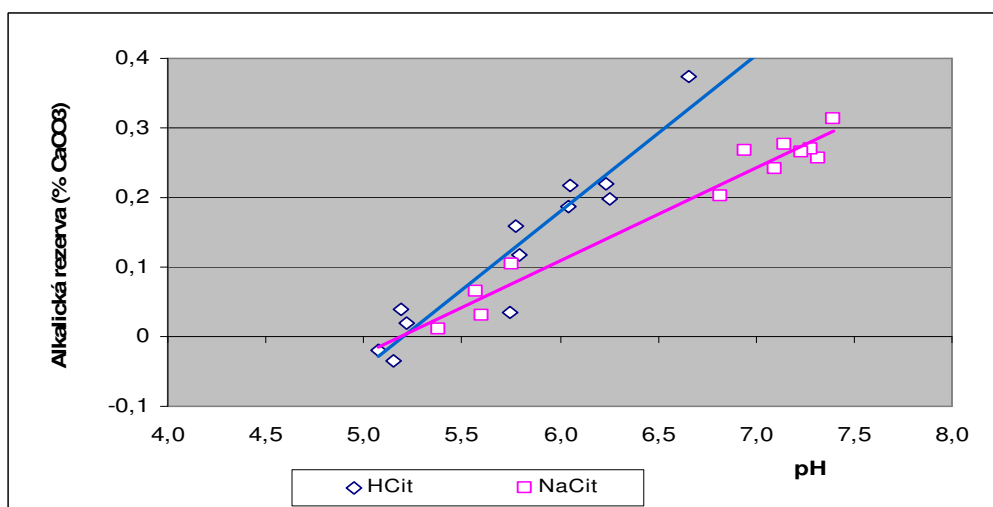
Obr. 2c: Zachování součinu tržného zatížení a protažení po stárnutí v kultivačních zkumavkách při 80°C



Obr. 3a:  
Zachování tržného zatížení různě odkyselené knihy v závislosti na délce stárnutí suchým teplem 105°C



Obr. 3b:  
Zachování tržného zatížení různě odkyselené knihy v závislosti na délce stárnutí v kultivačních zkumavkách při 80°C



Obr. 4:  
Vztah mezi pH a alkalickou rezervou stárnutých i nestárnutých vzorků odkyselených v přítomnosti citrátového iontu