

## DEGRADAREA CĂRȚILOR ȘI DOCUMENTELOR VECHE

MARIA GEBĂ

Documentele și operele pe hârtie conservate în biblioteci, arhive și muzee sunt adesea îngălbenite, pătate și fragilizate. Dincolo de aspectul lor inestetic, aceste alterări pot masca textul, diferite miniaturi policrome, desene etc.

Degradarea hârtiei poate fi rezultatul factorilor endogeni care depind de compoziția fibroasă și natura aditivilor, de tehnologia de preparare a pasteii și de fabricare a hârtiei, dar și al factorilor exogeni determinați de condițiile de prelucrare (tipărire, scriere etc.), de utilizare și de depozitare (umiditatea, temperatura, prezența poluanților în aerul atmosferic) a hârtiei (figura 1.1) [1]. Factorii endo- și exogeni pot să apară simultan, să se potențeze reciproc și afectează proprietățile fizice și chimice ale hârtiei, care se modifică în timp.

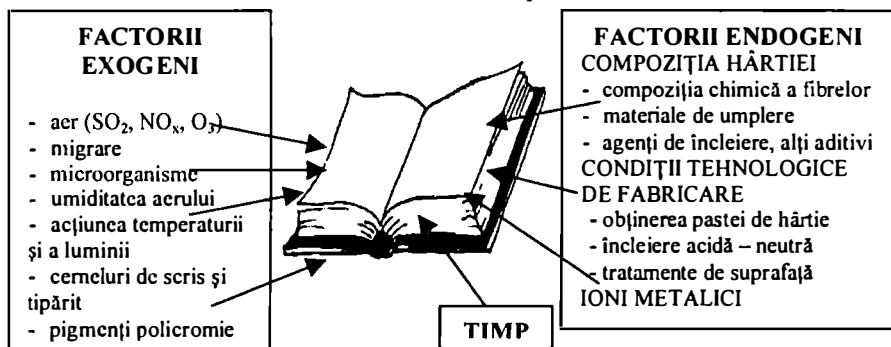


Figura 1.1: Influența factorilor endogeni și exogeni asupra degradării hârtiei

### FACTORII ENDOGENI DE DEGRADARE A HÂRTIEI

*Natura materialului fibros* utilizat la fabricarea hârtiilor constituie un factor de mare importanță în degradarea celulozei și rezistența la îmbătrânire. În secolul al XIX-lea folosirea celulozei sulfite, dar mai ales a pasteii mecanice (cu aport însemnat de lignină) a condus la hârtii cu

[www.cimec.ro](http://www.cimec.ro) / [www.palatulculturii.ro](http://www.palatulculturii.ro)

durabilități scăzute. Prin introducerea *pastei mecanice* în compoziția hârtiei se reduc rezistența mecanică, netezimea și durabilitatea și crește gradul de afânare (efect favorabil asupra capacității de tipărire).

Materialul fibros prin compoziția chimică, prin procedeul de delignificare posedă diferite proprietăți papetare și durabilitate. Hârtiile obținute în aceleași condiții din *celuloze sulfat* și respectiv *sulfite*, înălbite, se deosebesc prin structură și proprietăți. Celuloza sulfat oferă hârtii cu proprietăți mecanice mai bune, îndeosebi în ceea ce privește numărul de duble îndoiri, cu o transparență mai neuniformă, cu o permeabilitate la aer mai mică, cu deformare plastică mai redusă și capacitate de absorbție a cernelii de tipar inferioară celulozei sulfite [2]. Hemicelulozele prezente în hârtie determină o degradare mai rapidă a acesteia. Procesul de fierbere sulfat are drept rezultat un conținut mai ridicat în glucuronoxilane, dar un conținut mai scăzut în glucomanane decât cele înregistrate la procedeul sulfite; diferențele sunt relevante pentru durabilitatea hârtiei.

Literatura de specialitate menționează următoarea serie descrescătoare a durabilității pastelor papetare:

*pastele de bumbac > pastele din cârpe > celuloza sulfat din rășinoase (înălbite) > celuloza sulfat din foioase (înălbite) > celuloza sulfite (înălbite) > pasta de maculatură > pasta mecanică*

Între factorii endogeni, care condiționează distrucția celulozei, se înscriu *diversele defecte de natură moleculară* (grupe funcționale) sau *supramoleculară* (distorsiuni, defecte de rețea cristalină, deformări în morfologia elementelor de structură etc.), care constituie așa-numitele „puncte slabe” de structură și care se manifestă sub forma unor tensiuni locale interne. Aceste defecte apar fie ca urmare a unor tratamente tehnologice, fie pot preexista încă din structura materialului celulozic din plantă (lemn de reacție) și reprezintă locul preferențial de atac distructiv.

Un rol mai important decât natura materialului fibros în ceea ce privește durabilitatea hârtiilor îl are *sistemul de încliere* folosit la fabricarea lor. Numeroase hârtii, în particular cele fabricate începând cu mijlocul secolului al XIX-lea, sunt puternic degradate. Analizele au arătat că principala cauză a acestei deteriorări provine dintr-o foarte mare aciditate. Hârtiile produse începând cu anul 1876 sunt încliate cu clei de colofoniu în prezență de sulfat de aluminiu, au aciditate remanentă, principala cauză a scăderii puternice a rezistenței la îmbătrânire a acestora.

Sulfatul de aluminiu hidrolizează formând acid sulfuric, ce are un efect distructiv asupra fibrelor celulozice, favorizând procesele de hidroliză a lanțurilor macromoleculare. Barrow [3] este cel care evidențiază pentru prima dată efectul negativ al pH-ului acid folosit la încheierea hârtiei și consideră că prezența sulfatului de aluminiu în hârtie reprezintă principala cauză pentru distrucția chemolitică a fibrelor. Procesele sunt cu mult mai complexe, deoarece însuși procesul de îmbătrânire al celulozei are drept rezultat o creștere a *acidității existente în hârtie*. Această creștere a acidității este mai însemnată în cazul celulozelor bogate în hemiceluloze.

Agenții sintetici de încheiere AKD permit realizarea de hârtii neutre, cu durabilitate ridicată și sunt folosiți la fabricarea hârtiei pergament de arhivă.

***Ionii metalici*** (Fe, Cr, V, Ni, Mn, Cu, Co), care în cantități neînsemnate sunt întotdeauna prezenți în hârtie, au o importanță deosebită asupra sensibilizării îmbătrânirii celulozei. Activitatea ionilor metalici care intensifică îngălbenirea hârtiei scade în ordinea:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ . Acțiunea nocivă a acestor ioni poate fi inhibată cu ajutorul fosfatului disodic sau al oxalatului de amoniu sau prin eliminarea lor prin tratare cu trilonul B sau polifosfați.

***Materialele de umplere*** (caolina, carbonat de calciu, dioxid de titan, talc) sunt introduse în hârtie din considerente tehnice (îmbunătățirea indicilor optici, porozității, netezimii și a capacității de tipărire) și economice (substituirea parțială a materialelor fibroase). Acestea îmbunătățesc gradul de alb și opacitatea hârtiei, dar în același timp măresc spațiile interfibrilare și reduc posibilitățile de stabilire a legăturilor interfibrilare, cu efecte negative asupra indicilor de rezistență a hârtiei și implicit a rezistenței la îmbătrânire [4, 5]. S-a observat că carbonatul de calciu are acțiune favorabilă asupra stabilității la îmbătrânire a hârtiei, iar standardele de calitate pentru hârtia permanentă impun o rezervă alcalină minimă de 2% carbonat de calciu.

Pe lângă materialele de încheiere și de umplere, în compoziția hârtiei se introduc și *alți aditivi* care au efect asupra durabilității hârtiei.

Pentru creșterea *rezistenței în stare uscată a hârtiei* se folosește amidon modificat ca aditiv în masă și la suprafață. Ținând seama de faptul că amidonul folosit pentru tratarea la suprafață a hârtiei este descompus enzimatic și termochimic și că este foarte ușor hidrolizat, prezența lui influențează negativ durabilitatea hârtiei, asemănător cu efectul hemicelulozelor [4]. Amidonul folosit ca aditiv în masă are efect

mai redus deoarece cantitățile sunt mici și nu este descompus ca amidonul pentru încheiere la suprafață. La utilizarea gelatinei și a alcoolului polivinilic la încheiere la suprafață este posibil ca gelatina să aibă un anumit efect de tampon pentru hârtie.

**Aditivii ce conferă rezistență în stare umedă** determină reacții de reticulare, care nu sunt favorabile durabilității hârtiei. Adeseori însă adăugarea unui asemenea aditiv conduce la creșterea numărului inițial de duble îndoiri a hârtiei [4].

**Înălbitorii optici** elimină reflectanța galbenă a celulozei înălbite, fără a diminua reflectanța totală. Acest efect îl dau coloranții fluorescenți care au capacitatea de a absorbi radiațiile ultraviolete din domeniul invizibil (sub 370 nm) și de a o reemite în domeniul vizibil, albastru ( $435 \pm 10$  nm), fenomenul fiind însoțit de o fluorescență care la lumina zilei produce un alb strălucitor, măbind astfel luminozitatea hârtiei [2]. Sub acțiunea luminii, înălbitorii optici se degradează, determinând o îngălbenire în timp a hârtiei. La fabricarea hârtiilor durabile trebuie evitată utilizarea înălbitorilor optici.

**Pastele de acoperire** constau din pigmenți (caolin,  $\text{CaCO}_3$ ), lianți (amidon, PVAc), agenți de dispersie (acid poliacrilic), agenți de retenție a apei (CMC), au caracter alcalin și conțin deseori  $\text{CaCO}_3$ , fapt important pentru durabilitatea hârtiei [4].

Dar, în aprecierea rezistenței la îmbătrânire a hârtiilor cretate, a căror pondere a crescut, trebuie luate în considerare atât scăderea valorilor rezistențelor mecanice ale hârtiei, cât și unele modificări ale stratului de acoperire (de exemplu, fisurarea stratului de cretare).

## FACTORII EXOGENI DE DEGRADARE A HÂRTIEI

Efectele **poluării aerului** asupra îmbătrânirii hârtiei au constituit obiectul a numeroase cercetări, constatându-se că  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ) și  $\text{O}_3$  favorizează hidroliza și oxidarea celulozei [4, 6].

Prezența ionilor de fier, de cupru sau de mangan accelerează absorbția  $\text{SO}_2$  de către hârtie, se formează acid sulfuric, ceea ce conduce la creșterea acidității hârtiei și la scăderea durabilității ei.

Într-un studiu asupra calității aerului în muzee și arhive, van der Wal constată că nivelul ambiant mediu al poluanților în interior este de aproximativ  $\text{SO}_2$  5 ppb și  $\text{NO}_2$  10 ppb. Totodată, se constată următoarele:

- concentrațiile poluanților în perioada de vară sunt mai mici decât iarna (aproximativ 50%);

- concentrațiile NO<sub>2</sub> în interior sunt mult mai mici decât cele din exterior (în exterior aproximativ 40 ppb; în interior aproximativ 12 ppb);
- concentrațiile de NO sunt mai ridicate în interior decât în exterior (în exterior aproximativ 30 ppb, în interior aproximativ 40 ppb);
- aerul din interior conține de obicei mai puțin SO<sub>2</sub> decât în exterior (în exterior aproximativ 14 ppb, în interior aproximativ 2 ppb).

Rezultatele prezentate de Flieder și Daniel în raportul anual din 1991 menționează concentrații de SO<sub>2</sub> și NO<sub>2</sub> în Paris de aproximativ 28 ppb și, respectiv 56 ppb (SO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub> este 1:2). Concentrațiile poluanților depind de anotimp. În Olanda concentrațiile sunt mai ridicate iarna decât vara. Acest efect nu a fost găsit în Paris în 1991 pentru nivelul de NO<sub>2</sub>, ci numai pentru nivelele de SO<sub>2</sub>.

Oxigenul din aer joacă un rol important în îmbătrânirea hârtiei, iar ritmul de descompunere al acesteia este semnificativ mai scăzut în absența *oxigenului* [7].

Creșterea *umidității atmosferice* și creșterea *temperaturii* conduc la accelerarea ritmului de îmbătrânire a fibrelor celulozice [7].

Sensibilitatea la *lumină* a hârtiei crește cu creșterea conținutului de lignină din pastă [4, 7-8]. Hârtiile care conțin pastă mecanică sunt mai sensibile la acest tip de degradare decât hârtiile fabricate numai din celuloză.

În pastele cu un conținut relativ ridicat de lignină trebuie considerate și reacțiile ligninei induse de lumină, cea mai importantă fiind scindarea homolitică a legăturilor α și β-arileterice. Aceste reacții ce conduc la o reducere rapidă a luminozității hârtiei sunt provocate de radiația UV (290-380 nm) diurnă. Această reducere este atât de rapidă încât hârtiile produse din paste mecanice și, într-o anumită măsură, din paste mecanochemice sunt potrivite doar ca produse având o durată de viață limitată, cum ar fi hârtia de ziar și de ambalaj. În același timp, reacțiile menționate conduc la degradarea celulozei și la creșterea conținutului grupărilor acide din hârtie [4, 7].

În cazul degradării fotochimice a hârtiilor ce conțin celuloză sunt de menționat următoarele aspecte: radiațiile UV cu lungimi de undă < 300 nm (care nu există în lumina zilei și nici în sursele obișnuite de lumină) determină fotoliza directă a celulozei. La lungimi de undă 300–400 nm (prezente în sursele de lumină normale), radiația trebuie absorbită mai întâi de o altă componentă a hârtiei, un „sensibilizator”

( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , lignina reziduală). Energia absorbită de acești sensibilizatori este transferată celulozei și amorsează mecanismele de degradare [4, 7].

**Materialele pentru scris, tipărit și desenat** au rol semnificativ în ceea ce privește rezistența la îmbătrânire a suporturilor papetare.

Până în secolul al XIX-lea s-au utilizat pentru scris cernelurile pe bază de carbon și cele metalo-galice.

**Cernelurile pe bază de carbon** sunt constituite dintr-un pigment negru (negru de fum sau produse calcinate) și un liant, care poate fi de natură glucidică (gume de arbori, miere), proteică (gelatină, albuș de ou, clei de piele) sau lipidică (uleiuri). Ele posedă proprietatea de a nu reacționa chimic; nu sunt supuse nici reducerii, nici oxidării și nu conțin nici o substanță dăunătoare pentru suport. Totuși, amestecul liant/pigment nu penetrează întotdeauna foarte bine în fibrele hârtiei și o ușoară răzuire face ca scrisul să dispară.

**Cernelurile metalo-galice** diferă fundamental de cernelurile de carbon și sunt adesea cerneluri corozive. Ele sunt preparate din extracte vegetale (marea majoritate fac parte din clasa taninurilor), sulfat de fier (cerneluri ferogalice) sau sulfat de cupru (cerneluri cuprogalice) și un liant (cel mai adesea gumă arabică). În comparație cu cele de carbon, cernelurile metalo-galice sunt foarte aderente la suport. Proprietățile acide ale cernelurilor metalo-galice și efectul lor negativ asupra stabilității la îmbătrânire a hârtiei au făcut obiectul unor studii întreprinse de Barrow și M. Hey [9].

Într-un microclimat umed, sulfatul de fier (sau de cupru) conținut în cernelurile ferogalice (sau cuprogalice) poate să hidrolizeze producând acid care atacă hârtia. În plus, fierul, ca și cuprul, permite o degradare catalitică oxidativă a celulozei, care se adaugă la aciditatea produsă prin hidroliză. Această degradare este limitată la conturul literelor și se manifestă în primul rând printr-o îmbrunare pe versoul foii. În cazuri extreme, suportul papetar este total distrus și textul devine ilizibil. Foaia de hârtie este transformată într-o dantelă.

**Cernelurile de tipar** conțineau inițial funingine, care era dispersată în ulei de in. Actualmente tot cărbunele este materialul de bază pentru cernelurile de tipar, care se prepară din negru de fum, lianți, cu adaosuri de agenți de uscare rapidă și produse auxiliare [4]. Pentru cernelurile colorate se folosesc pigmenți anorganici naturali (caolin, argilă, cretă, ocru etc.) sau artificiali (alb de plumb, alb de zinc, ultramarin, verde de crom etc.). Deteriorarea tipăriturilor vechi – îmbrunirea și fărâmițarea hârtiei între rândurile tipărite – este atribuită uleiului de in care se

oxidează formând produse nocive stabilității la îmbătrânire a hârtiei. Dintre **pigmenții** utilizați pentru miniaturile manuscriselor, V.D. Daniels [5] evidențiază deteriorarea ireversibilă a hârtiei datorată pigmenților Verdigris [ $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ], Mercury Scarlet ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), Cinabru ( $\text{HgS}$ ), Orpimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) și alb de plumb [ $2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$ ].

**Alte materiale** prezente în biblioteci, muzee, arhive pot fi generatoare de aciditate pentru suportul papetar: lemnul etajerelor, cartoanele pe bază de pastă mecanică, materialele plastice instabile sau cleiurile acide; transmiterea acidității la hârtie se face **prin contact**, conducând la degradarea ei.

**Microorganismele** (bacterii și ciuperci) care deteriorează cărțile și documentele sunt numeroase.

**Bacteriile** aparțin în majoritate genurilor *Cytophaga*, *Sporocytophaga*, *Cellfalcicula*, *Cellvibrio*, *Serratia*, *Nocardia* [10].

**Ciupercile**, care se întâlnesc cel mai frecvent pe cărți și documente în țări unde condițiile climatice sunt diferite sunt în special *Deuteromycete* aparținând genurilor *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Stachybotrys*, *Stemphylium*, *Alternaria*, *Myrothecium* și - într-o măsură mai mică - *Mucorale* (*Rhizopus* și *Mucor*) și *Ascomycete* (*Chaetomium*) [10]. Unele procese de degradare pot fi declanșate de către sporii microbieni care se găsesc pe materiale, chiar de un timp îndelungat (12-35 de ani) [10].

**Insectele** sunt frecvent implicate în deteriorarea hârtiei [10]. În funcție de incidență există insecte obișnuite și insecte ocazionale. Insectele obișnuite sunt frecvent întâlnite în hârtie, utilizând acest material pentru nutriție. Insectele ocazionale (de exemplu, cele care atacă lemnul sau textilele) pot deteriora uneori hârtia atunci când diferite materiale sunt componente ale aceluiași obiect, cum ar fi coperțile cărților vechi, sau când sunt foarte aproape (rafturile din lemn în biblioteci).

## THE DEGRADATION OF OLD BOOKS AND DOCUMENTS

### Abstract

Paper degradation may be the result of **endogenous factors**, which depend on the fibrous composition and the nature of additives, on the technology of paste preparation and paper making, and of **exogenous factors**, which are determined by processing conditions (printing,

writing, etc.), by paper utilization and storing conditions (humidity, temperature, the presence of some polluting substances within the atmospheric air) (fig. 1.1). Endogenous and exogenous factors may appear simultaneously, may intensify themselves; they affect physical and chemical properties of paper, that change in time.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Letnar, M.C., Vodopivec, J., „Restaurator”, **18**(2), 73-91 (1997).
- [2] Obrocea, P., Bobu, E., *Bazele fabricării hârtiei*, vol. I, Editura Universității Tehnice „Gh. Asachi”, Iași, 1993.
- [3] Barrow, W.J., *Deterioration of Book Stock, Causes and Remedies*, Ed. Peters Peregrinus Ltd., London, 1959.
- [4] Fellers, C., Iversen, T., Lindstrom, T., Rigdahl, M., *Ageing / Degradation of Paper. A literature survey. Report No. 1E. FoU-projektet for papperskonservering*, Stockholm, 1989.
- [5] Daniels, V.D., „Chemical Society Reviews”, **25** (3), 179-187 (1996).
- [6] Lorusso, S., Marabelli, M., Viviano, G., *Polution de l'environnement et impact sur les biens culturels*, EREC, 1999, p. 145-150.
- [7] Liénardy, A., Van Damme, P., *Manuel de conservation et de restauration du papier*, INTER FOLIA, Bruxelles, 1989, p. 11-38, 49-58, 59-112, 191-237.
- [8] Letnar, M.C., Vodopivec, J., „Restaurator”, **18**(2), 73-91 (1997)
- [9] Hey, M., *Conservation of books and documents, Plastics and Resin Compositions*, Royal Society of Chemistry, 1995, p. 329-375.
- [10] Caneva, G., Nugari, M.P., Salvadori, O., *Biology in the conservation of works of art*, I.C.C.R.O.M., 1991, p. 56-59.