

## — Badania efektywności odkwaszania papieru alkoholową dyspersją tlenku magnezu o rozmiarach nanometrycznych

DOI: 10.36155/NK.20.00003

Aleksandra Kwiatkowska, Renata Wojech, Adam Wójciak

<https://orcid.org/0000-0002-3808-2772>; <https://orcid.org/0000-0002-2498-787X>;

<https://orcid.org/0000-0001-6432-6278>

notes 20\_2018  
konserwatorski

**Summary:** Aleksandra Kwiatkowska, Renata Wojech, Adam Wójciak, *The studies on effectivity of deacidification of paper using alcohol dispersion of magnesium oxide nanoparticles*

The article describes the results of studies on the deacidification of model papers (Whatman) using nanodispersions of magnesium oxide (MgO) in 2-propanol. Preliminary experiments showed greater effectiveness of nanodispersion deacidification in comparison with the standard reagent which was applied in the form of micrometric particles. Further analyses compared the effectiveness of deacidification by immersion, spraying and brushing. Although all of the tested methods caused an increase in the pH of paper water extracts, the assays of magnesium contents using Inductively Coupled Plasma (ICP) method and Scanning Electron Microscopy with an Energy Dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) showed greatest effectiveness of deacidification by immersion. SEM-EDX and spectroscopic analysis based on X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) method showed the presence of sulfur and magnesium compounds, including the chemical linkages characteristic for magnesium sulfate, which proved effective neutralization. When comparing uniformity of magnesium application on the surface of the paper samples (mapping, SEM-EDX), it was found that the deacidification agent was distributed more uniformly when sprayed (in comparison to immersion).

---

## Wstęp

Obecność związków kwaśnych w papierze powoduje hydrolizę wiązań glikozydowych celulozy i jej depolimeryzację, przez co przyczynia się do utraty jego właściwości wytrzymałościowych. Zakwaszenie dotyczy nie tylko papierów zaklejanych klejami żywicznymi z użyciem siarczanu glinu (lub innych soli glinowych), ale też wszelkich zbiorów archiwalnych i bibliotecznych narażonych na absorpcję tlenków kwasowych z powietrza. Zabytkowe papiery zazwyczaj są zakwaszone, co stanowi istotny problem konserwatorski<sup>1</sup>. Publikacje z lat 40. XX wieku dowodzą, iż papier dość wcześnie próbowano odkwaszać różnymi sposobami – począwszy od konserwacji tapet z użyciem wodorowęglanu wapnia, wykonanej przez Ottona J. Schierholtza<sup>2</sup>, i dwukąpielowej metody Williama Jamesa Barrowa<sup>3</sup>, która polegała na zastosowaniu wody wapiennej i wodorowęglanu wapnia, poprzez używanie nie pozostawiających w papierze rezerwy alkalicznej roztworów buforowych i nieskutecznych, a nawet szkodliwych dla papieru substancji, takich jak amoniak czy octan magnezu, aż po stosowanie efektywnych związków metali ziem alkalicznych w różnych rozpuszczalnikach<sup>4</sup>.

---

1 W. Sobucki, *Odkwaszanie zabytkowych i niezabytkowych papierów*, „Przegląd Papierniczy” 1999, nr 55, s. 749–752; M. Strlič, J. Kolar, *Cultural heritage research: a Pan-European challenge*, Proceedings of the 5th EC conference, Cracow, Poland 2002, s. 79–85; J. W. Baty, C. L. Maitland, W. Minter, M. A. Hubbe, S. K. Jordan-Mowery, *Deacidification for the conservation and preservation of paper based works: A review*, „BioResources” 2010, nr 5, s. 1955–2023; W. Sobucki, *Konserwacja papieru, zagadnienia chemiczne*, MKiDN, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2013, s. 17–18, 33–34, 61, 150–151.

2 O. J. Schireholtz, *Process for chemical stabilization of paper and product*, „U.S. Patent nr 2,033,452”, Ontario Research Fondation, Washington 1936, [www.freepatentsonline.com/2033452.html](http://www.freepatentsonline.com/2033452.html) [dostęp: 1.09.2017]; W. Sobucki, *Konserwacja papieru...*, wyd. cyt., s. 156.

3 S. Roggia, *William James Barrow: A Biographical Study of His Formative Years and His Role in the History of Library and Archives Conservation From 1931 to 1941*, Columbia University, 1999; W. Sobucki, *Konserwacja papieru...*, wyd. cyt., s. 165.

4 J. W. Baty, C. L. Maitland, W. Minter, M. A. Hubbe, S. K. Jordan-Mowery, *Deacidification for the conservation...*, wyd. cyt., s. 1955–2023.

Ta ostatnia metoda nawiązuje do tradycyjnych technologii produkcji papierów ze szmat z użyciem mleka wapiennego, które przyczyniało się do powstawania rezerwy alkalicznej w postaci węglanu wapnia<sup>5</sup>. Obok związków wapnia stosowane są związki magnezu. Techniki odkwaszania pojedynczych arkuszy papieru opierają się na dwukąpielowej metodzie W. J. Barrowa. Zasadnicze zabiegi stosowane w tych procesach to: kąpiel wodna kart papieru prowadząca do wypłukania substancji kwaśnych, neutralizacja kwasów pozostałych w papierze po kąpeli i wprowadzenie rezerwy alkalicznej. Popularnymi związkami metali ziem alkalicznych wykorzystywanymi do neutralizacji kwasów i wprowadzenia rezerwy alkalicznej są wodorotlenek wapnia i wodorowęglan magnezu. Zanurzenie papieru nie powinno trwać dłużej niż 20 minut<sup>6</sup>, jednak cały proces odkwaszania pojedynczego arkusza, włącznie z poprzedzającym je płukaniem w wodzie, a po zakończeniu strukturalnym wzmocnieniem i suszeniem karty, jest stosunkowo długotrwały i może zająć nawet kilka dni. W przypadku książek nie dość, że cały zabieg powtarzany jest wielokrotnie – dla każdej karty osobno, to czas pracy wydłużają nie zawsze wskazane, a w tej metodzie konieczne: demontaż okładek i rozszycie bloku oraz końcowe przywrócenie integralności obiektu. Aby przyspieszyć proces odkwaszania, zaczęto stosować techniki masowe, w których pomijana jest wstępna kąpiel wodna, służąca wypłukaniu substancji kwaśnych. Podejmowane działania umożliwiają zneutralizowanie substancji kwaśnych i wprowadzenie rezerwy alkalicznej w całych książkach, bez konieczności ich rozszywania i dezintegracji (np. Bookkeeper, CSC Book Saver, Wei T'o, Battelle, Libertec, DAE) lub na wielu pojedynczych arkuszach w krótkim czasie (np. Neschen – metoda bückeberska). Obecnie ciecze odkwaszające, przeznaczone do masowego odkwaszania, nierzadko są wykorzystywane w ręcznej konserwacji pojedynczych obiektów, na przykład preparat Neschen, będący roztworem wodnym wodorowęglanu magnezowego, metylohydroksycelulozy

---

5 W. Sobucki, *Konserwacja papieru...*, wyd. cyt., s. 156; J. Dąbrowski, J. Siniarska-Czaplicka, *Rękodzieło papiernicze*, Warszawa 1991, s. 120–121.

6 W. Sobucki, *Konserwacja papieru...*, wyd. cyt., s. 157–162.

oraz substancji utrwalających atramenty i tusze (Mesitol NBS, Rewin EL)<sup>7</sup>, jest stosowany w kąpielach lub nanoszony na powierzchnie kart za pomocą pędzla. Obiekty papierowe, wykonane w technikach wrażliwych na wodę lub o faktycznie uniemożliwiającej suszenie w prasie, zanurza się, a najczęściej spryskuje preparatem Bookkeeper zawierającym drobnokrystaliczny tlenek magnezu w perfluoroheptanie<sup>8</sup>.

Zarówno w przypadku indywidualnych, jak i masowych technik odkwaszania na efektywność zabiegu mają wpływ właściwości chemiczne substancji odkwaszającej, użyty rozpuszczalnik, sposób nanoszenia, a także wielkość jej cząstek i drobin. W pierwszej dekadzie XXI wieku rozpoczęto badania nad zastosowaniem reagentów o rozmiarach nanometrycznych w celu polepszenia efektów odkwaszania<sup>9</sup>. Dotychczasowe prace koncentrowały się na zastosowaniu na-

---

7 Karta charakterystyki produktu 01.01.2011: Płyn konserwująco-odkwaszający GSK mbH, <http://www.neschen.com.pl/oferta/biblioteki/16/pobierz/karta%20charakterystyki%20produktu-p%25%82yn.pdf> [dostęp: 02.06.2018].

8 A. Barański, *Wybór metod masowego odkwaszania druków*, w: *Odkwaszanie zbiorów bibliotecznych i archiwalnych w Polsce. Podsumowanie*, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2008, s. 17–30; W. Sobucki, *Konserwacja papieru...*, wyd. cyt., s. 201–210.

9 M. Anders, E. O. Becker, *Deacidifying agent for organic material, useful in conservation of e.g. historical archive or book, contains dispersion of nanoparticles of alkaline metal compound, e.g. alkaline earth compound, in organic solvent*, „Patent DE 19921616 A1” 2000; P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, *Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification*, „Langmuir” 2013, nr 29, s. 5110–5122; R. Giorgi, L. Dei, M. Ceccato, C. Schettino, P. Baglioni, *Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification*, „Langmuir” 2002, nr 18, s. 8198–8203; R. Giorgi, C. Bozzi, L. Dei, Ch. Gabbiani, B. W. Ninham, P. Baglioni, *Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and application to paper conservation*, „Langmuir” 2005, nr 21, s. 8495–8501; G. Poggi, R. Giorgi, N. Toccafondi, V. Katzur, P. Baglioni, *Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of metal-gall ink corrosion of paper*, „Langmuir” 2010, nr 26, s. 19084–19090; G. Poggi, P. Baglioni, R. Giorgi, *Alkaline Earth Hydroxide Nanoparticles for the Inhibition of Metal Gall Ink Corrosion*, „Restaurator” 2011, nr 32, s. 247–273; S. Sequeira, M. C. Casanova, E. Cabrera, *Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in isopropanol. Study*

nocząsteczek wodorotlenków wapnia lub magnezu<sup>10</sup>, brak jest natomiast prac dotyczących stosowania nanocząsteczek tlenku magnezu. Tego rodzaju nanocząsteczki są szczególnie interesujące ze względu na relatywnie łatwy sposób ich otrzymywania i rozmiary mniejsze od 50 nm. Nanocząsteczki wprowadzane są do papieru w postaci dyspersji alkoholowych, co wpływa korzystniej na stateczność wymiarową papieru niż odkwaszanie w roztworach wodnych. Stosowanie tej techniki może być szczególnie przydatne w przypadku obecności na odkwaszanych kartach papieru zapisu wrażliwego na wodę. Ponadto związki magnezu, znane jako stabilizatory, w reakcjach utleniających mogą korzystnie wpływać na trwałość papieru.

W niniejszej pracy sprawdzono efektywność neutralizacji kwasów za pomocą dyspersji nanocząsteczek tlenku magnezu w izopropanolu, wprowadzonych do papieru metodą zanurzenia, nanoszenia pędzlem oraz sprayem. Wyniki analiz odniesiono do efektów odkwaszania komercyjnym preparatem Bookkeeper, którego składnikiem zasadowym jest tlenek magnezu o rozmiarach mikrometrycznych i submikrometrycznych.

*of efficiency*, „Journal of Cultural Heritage” 2006, nr 7, s. 264–272; A. Wójciak, *Washing, spraying and brushing. A comparison of paper deacidification by magnesium hydroxide nanoparticles*, „Restaurator” 2015, nr 36, s. 13–19; A. Wójciak, *Deacidification of paper with Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles: the impact of dosage on process effectiveness*, „Wood Research” 2016, nr 61(6), s. 937–950.

- 10 E. Stefanis, C. Panayiotou, *Protection of lignocellulosic and cellulosic paper by deacidification with dispersions of micro- and nano-particles of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> in alcohols*, „Restaurator” 2007, nr 28, s. 185–200; E. Stefanis, C. Panayiotou, *Study of the photochemical stability of paper deacidified with dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in alcohols*, „Restaurator” 2008, nr 29, s. 125–138; E. Stefanis, C. Panayiotou, *Deacidification of documents containing iron gall ink with dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub> nanoparticles*, „Restaurator” 2010, nr 31, s. 19–40; J. L. Colodette, S. Rothenberg, C. W. Dence, *Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III: hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combination of stabilizers*, „Journal of Pulp and Paper Science” 1989, nr 15(2), s. 45–50.

## Metodyka

### *Material badawczy*

Jako odczynnik odkwaszający zastosowano nanocząsteczki MgO (cz.d.a., 99,8% trace metal basis, Aldrich, No 549649), o rozmiarach <50 nm (analizy: BET, TEM). W celach porównawczych próbki papieru odkwaszano również standardowym MgO (cz.d.a, POCH Gliwice) o rozmiarach mikrometrycznych oraz preparatem Bookkeeper w sprayu (Preservation Technologies, L.P., manufactured under U.S. Patent Numbers 4,522,843; 5,409,736.).

W badaniach stosowano papier modelowy – bibułę Whatman 3Chr MM, o gramaturze 180 g/m<sup>2</sup> i grubości 0,35 mm, z włókien bawełny o zawartości 98%  $\alpha$ -celulozy. Wyjściowe pH wyciągu zimną wodą z bibuły wynosiło 7,36 (pomiar wg normy TAPPI T 509 om-02). Próbki o wymiarach 4 × 4 cm poddano zakwaszeniu roztworem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do uzyskania pH na poziomie 4,40–4,50 (pomiar wg normy TAPPI T 509 om-02). Następnie próbki pozostawiono do momentu wyschnięcia pomiędzy arkuszami bibuły Whatman w temperaturze pokojowej przez 10 dni.

### *Odkwaszanie*

Próbki poddano odkwaszaniu, stosując dyspersję nanocząsteczek MgO w 2-propanolu (cz.d.a.) poddaną homogenizacji przez 5 minut na mieszadło magnetycznym.

Zastosowano dyspersje w następujących wariantach stężenia:

- 0,0144% i 0,1% dla porównania efektywności odkwaszania przez zanurzenie oraz przez aplikację pędzlem i sprayem,
- 0,0125% i 1,2% dla sprawdzenia efektywności wnikanía MgO w głąb struktury papieru.

Wykonano również odkwaszanie preparatem Bookkeeper (spray), by porównać jego efektywność w stosunku do prób opisanych powyżej.

Dyspersję nanocząsteczek MgO wprowadzano do papieru w następujący sposób:

1. Zanurzenie – próbki, umieszczone na szalkach Petriego, zalewano 100 cm<sup>3</sup> dyspersji i pozostawiano na pół godziny, po tym czasie odwracano na drugą stronę i pozostawiano w roztworze na następne pół godziny.
2. Pędzel – aplikację przeprowadzano pędzlem o naturalnym włosiu (MAG-POL). Na próbki ułożone w szalkach Petriego наносzono dyspersję za pomocą pędzla, stosując kolejne pociągnięcia (jedno przy drugim) od krawędzi do krawędzi, w naprzemiennych kierunkach, za każdym razem zanurzając pędzel w roztworze. Na każdą stronę przypadało sześć pociągnięć.
3. Spray – spryskiwanie aż do całkowitego zwilżenia obu stron próbek (w sumie cztery razy dla każdej próbki) ustawionych na płycie ceramicznej z podpórką pod kątem 70°, co zapobiegało obsuwaniu się próbek. Analogicznie spryskiwano próbki preparatem Bookkeeper, jednak w tym wypadku, by zwilżyć całą powierzchnię, spryskiwano je po trzy razy z każdej strony.

Schnięcie próbek odbywało się w szalkach Petriego, które przykrywano szalkami od góry dla ochrony przed kurzem.

Analizom poddano próbki papieru przechowywane w warunkach pokojowych, po 10–16 dniach od zakończenia procesu odkwaszania, aby umożliwić powstanie rezerwy zasadowej (MgCO<sub>3</sub>) w wyniku absorpcji CO<sub>2</sub> z powietrza.

## Badania instrumentalne

### *Pomiary pH*

Efektywność zakwaszania i odkwaszania próbek papieru kontrolowano analizując pH wyciągu zimną wodą<sup>11</sup>. Oznaczenie pH wykonywano pH-metrem Elmetron CP 401 wyposażonym w elektrodę płaską do analizy papieru z dokładnością ±0,01.

Do sporządzania wyciągów wodnych stosowano wodę dejonizowaną.

---

11 TAPPI T 509 om-02, *Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)*, 2002.

*Oznaczanie ilościowe zawartości magnezu – metody:*

*ICP MS, SEM-EDX, XPS*

W celu oznaczenia zawartości magnezu w próbkach odniesienia i roztworach wodnych zastosowano metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Użyto spektrometru ICP-MS 7500 CX firmy Agilent Technologies i wzorca Agilent Standard 5183-4688. Próbki papieru zmineralizowano przed analizą w mieszaninie ( $7 \text{ cm}^3$  65%  $\text{HNO}_3$  i  $1 \text{ cm}^3$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; roztwory cz.d.a.), w mineralizatorze mikrofalowym ETHOS 1 firmy Milestone.

Analizy ilościowe magnezu na powierzchni próbek wykonano również, obserwując próbki papieru w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) firmy LEO Electron Microscopy 1430 VP, za pomocą spektrometru EDX (Energy Dispersive X-ray) Quantax 200 i detektora XFlash 410 (BrukerAXS).

Skład jakościowy i ilościowy powierzchni papieru określono także na podstawie widm fotoelektronowych (XPS) zarejestrowanych przy użyciu spektrometru fotoelektronów ESCALAB-210 VG Scientific. W badaniach wykorzystano promieniowanie rentgenowskie  $\text{Al K}_\alpha=1486,6 \text{ eV}$  (niemonochromatyzowane), przy parametrach pracy lampy rtg: napięcie na anodzie  $-14,5 \text{ kV}$ , prąd zasilania włókna  $-5,4 \text{ A}$ , prąd emisji  $-20 \text{ mA}$ . Widma rozwijano, używając programu AVANTAGE (4.84) firmy Thermo Electric, który opisuje każdy komponent spektrum jako sumę funkcji Gausa-Lorentza przy stałym stosunku  $G/L=0,3 (\pm 0,05)$ . Pik węgla C 1s przy  $284,5 \text{ eV}$  wykorzystano jako odniesienie dla określenia energii wiązania (BE). Badania techniką XPS wykonano w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

*Sprawdzenie efektywności wprowadzania  $\text{MgO}$  – metody:*

*SEM-BSE/SE/EDX*

Analizę struktury i średnicy nanocząsteczek wykonano mikroskopem transmisyjnym (TEM) G2 F20X-Twin 200 kV firmy FEI, a identyfikację chemiczną pierwiastków – przystawką do energodispersyjnej spektroskopii rentgenowskiej RTEM SN9577,  $134 \text{ eV}$ , firmy Edax.



Efektywność wprowadzania tlenku magnezu oceniano na podstawie analiz skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) firmy LEO Electron Microscopy 1430 VP. W mikroskopie obserwowano zarówno próbki nienapylane, jak i napylane warstwą złota. W pierwszym przypadku do oceny rozmieszczenia magnezu na powierzchni próbek stosowano mikroskop skaningowy wraz z detektorem elektronów elastycznie odbitych BSE (Backscattered Elektrons), w drugim korzystano z detektora SE (Secondary Elektrons). Analizy jakościowe magnezu na powierzchni próbek wykonano również za pomocą spektrometru EDX (Energy Dispersive X-ray) Quantax 200 i detektora XFlash 410 (BrukerAXS).

Badania te wykonano na Wydziale Chemii UMK w Toruniu (Pracownia Analiz Instrumentalnych). W przypadku badania głębokości wnikania związków magnezu w strukturę papieru, metodę SEM-EDX wykorzystano w analizie przekroju poprzecznego próbki papieru, jak i jego powierzchni, po dziesięciokrotnym zrywaniu włókien taśmą klejącą pakową, tzw. mocną typu Scotch 371.

### **Analiza wyników**

Przeprowadzone badania miały pokazać, która z zastosowanych metod odkwaszania jest najskuteczniejsza. Porównano w nich nie tylko efektywność neutralizacji kwasów zawartych w papierze dyspersjami o różnych stężeniach, aplikowanymi poprzez zanurzenie próbek oraz za pomocą pędzla i sprayu, ale również to, jaki wpływ na skuteczność zabiegu miały rozmiary zastosowanych reagentów (nanocząsteczki w stosunku do drobin o rozmiarach mikrometrycznych). Spróbowano też prześledzić dystrybucję cząsteczek MgO zarówno na powierzchni, jak i w głębi struktury papieru. Dla celów porównawczych badania przeprowadzono też na próbkach odkwaszanych komercyjnym preparatem Bookkeeper.

W celu uniknięcia wystąpienia zanieczyszczeń do badań użyto papierów modelowych – sztucznie zakwaszonej bibuły chromatograficznej Whatman. Oryginalne kwaśne papiery, produkowane w krajach Europy Zachodniej i Ameryki Północnej do koło 1986 roku, a w Polsce do roku 1996, mogą zawierać bowiem związki magnezu w postaci „natywnej”, z włókien drzewnych lub poprodukcyjne,

wprowadzane w czasie roztwarzania drewna metodą „Magnefite”, podczas delignifikacji tlenowej lub bielenia nadtlenkiem wodoru (dwie ostatnie technologie stosowane są w produkcji papierów drukowych od lat 70. ubiegłego wieku). Historyczne papiery zazwyczaj są też przeklejone, a w ich strukturze znajdują się wypełniacze (w tym zawierające związki magnezu), co skutecznie mogłoby utrudnić interpretację wyników badań. Ponadto bibuła Whatman produkowana jest z mas bawełnianych, zatem jest zbliżona pod względem struktury włóknistej do historycznych papierów czerpanych.

Podczas przygotowywania odczynników do odkwaszania zaobserwowano, że dyspersje MgO w 2-propanolu zawierające nanocząsteczki charakteryzowały się większą stabilnością niż w przypadku MgO standardowego (o rozmiarach mikrometrycznych), który szybciej opadał na dno naczynia po mieszaniu.

1. *Efekty odkwaszania poprzez zanurzenie, nanoszenie pędzlem i sprayem – pH papieru*

Pomiary pH wyciągów wodnych z próbek odkwaszanych dyspersjami MgO poprzez zanurzenie wykazały zdecydowanie wyższe wartości w przypadku zastosowania odczynnika o nanometrycznych rozmiarach cząsteczek (tab. 1), niż MgO standardowego (o rozmiarach mikrometrycznych). Pomimo względnie wysokiego stężenia (0,1%) dyspersje o mikrometrycznych rozmiarach praktycznie nie zneutralizowały kwasów zawartych w papierze testowym (pH 4,7). Najprawdopodobniej duże rozmiary odczynnika utrudniały wnikanie MgO w strukturę papieru, ponadto zespoły cząsteczek o rozmiarach mikrometrycznych trudniej będą wchodzić w interakcje z wodą zawartą w papierze niż nanocząsteczki. Odkwaszenie tym reagentem uzyskano dopiero wtedy, gdy stosowano dwukrotnie wyższe stężenie dyspersji (0,2%), co spowodowało wzrost pH w granicach od 7,58 do 8,95 (danych z tych doświadczeń nie zamieszczono w tabeli). Uzyskane wyniki potwierdzają obserwacje z podobnych doświadczeń z użyciem wodorotlenku magnezu o rozmiarach nano- i mikrometrycznych<sup>12</sup>.

---

12 A. Wójciak, *Washing, spraying and brushing...*, wyd. cyt., s. 3-23.

Odczyn próbek (pH) był uzależniony od stężenia dyspersji MgO i metody odkwaszania. Im stężenie dyspersji było większe, tym wyższe było pH. Dla próbek odkwaszanych poprzez zanurzenie, silnie zasadowy odczyn wyciągu wodnego (pH 8,72) uzyskano już dla niskich stężeń dyspersji, na poziomie 0,0144%. Dla próbek odkwaszanych dyspersją nanocząsteczek o stężeniu 0,1%, pH wyniosło od 9,89 do 10,27. Należy przyjąć, że dobór odpowiedniego do pH papieru stężenia dyspersji może wpływać na końcowy efekt odkwaszania. Obniżając stężenie, można się spodziewać ograniczenia odczynu do wartości około 7,5 wymaganej dla papierów trwałych. Przekroczenie granicznej wartości 8,5 może bowiem przyspieszać reakcje utleniania i degradację celulozy katalizowaną obecnością jonów miedzi w włóknach papieru<sup>13</sup>, jak i wpływać niekorzystnie na inne składniki papieru lub zapis.

Porównanie wartości pH pod względem metody wprowadzania wskazuje za zanurzenie jako najskuteczniejszy sposób odkwaszania. Zanurzenie próbek okazało się efektywniejsze niż wprowadzanie dyspersji za pomocą sprayu. Najmniej skuteczna była aplikacja za pomocą pędzla (tab. 1). Gorsze rezultaty w przypadku nanoszenia w postaci sprayu, zwłaszcza gdy stosowano dyspersje o stężeniu 0,0144%, trzeba wiązać ze stosunkowo niewielką ilością tlenu magnezu nanoszonego w krótkim czasie prowadzenia odkwaszania tą metodą. Podobnie należy tłumaczyć niezadowolający wynik odkwaszania poprzez nanoszenie pędzlem. Niezależnie od stosowanego stężenia dyspersji, wymienione sposoby nanoszenia (spray i pędzel), odznaczały się stosunkowo dużym rozrzutem wyników pH. Ma to zapewne związek z ręcznym wprowadzaniem do struktury papieru związku odkwaszającego, co potwierdzają również zróżnicowane wyniki odkwaszania komercyjnym preparatem Bookkeeper (odpowiednio pH = 10,82 i 6,71 dla dwóch serii pomiarów wykonanych na tych samych próbkach i w tych samych warunkach).

---

13 M. Strlič, J. Kolar, V.-D. Šelih, D. Kočar, B. Pihlar, *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH*, „Acta Chim. Slov.” 2003, nr 50(4), s. 619–632.

2. *Efekty odkwaszania poprzez zanurzenie, nanoszenie pędzlem i sprayem – oznaczenia jakościowe magnezu*

Ze względu na to, że nanocząsteczki są stosowane nie jako roztwory rzeczywiste, ale jako dyspersje, postanowiono zbadać, czy zaobserwowane na powierzchni papieru po odkwaszaniu związku magnezu mogą być produktami reakcji zobojętniania pomiędzy nanocząsteczkami MgO i cząsteczkami  $H_2SO_4$ . Technika przydatną nie tylko do oceny dystrybucji związków magnezu na powierzchni papieru, ale i oceny ich możliwej interakcji ze związkami siarki (w przypadku papierów sztucznie zakwaszanych będzie to głównie  $H_2SO_4$ ) jest mikroskopia SEM-EDX. Analizując metodą SEM-EDX pojedyncze ugrupowania cząsteczek związków magnezu zdeponowanych po odkwaszaniu na powierzchni papieru, stwierdzono występowanie w tym samym miejscu związków zawierających zarówno magnez, jak i siarkę (fot. 1). Badane zespoły cząsteczek były relatywnie duże, reprezentujące tą część dyspersji, która mogła podlegać aglomeracji (zjawisko dość charakterystyczne dla nanocząsteczek, zwłaszcza w roztworach) i ub transformacji w wyniku reakcji zobojętniania.

Bardziej jednoznaczne wyniki uzyskano dzięki widmom XPS<sup>14</sup>. Po procesie odkwaszania zaobserwowano na widmie przeglądowym (rys. 1) powierzchni papieru (warstwa pomiarowa do głębokości około 20 atomów) – oprócz pików węgla (C) i tlenu (O) – również piki magnezu (Mg). Wysokorozdzielcze widmo pików  $Mg_{2p}$  (rys. 2) o wartości energii wiązania 50,79 eV wskazuje na charakterystyczne połączenie dla siarczanu magnezu, czyli produktu reakcji zobojętniania kwasu siarkowego przez MgO<sup>15</sup>.

---

<sup>14</sup> Analizy wykonali dr Olga Chernyayeva i mgr Andrzej Biliński z Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie.

<sup>15</sup> J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, red. J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnesota 1992; X. F. Wang, S. M. Xiong, *Characterization of surface films formed on molten magnesium in atmospheres containing SO<sub>2</sub>*, „Materials Chemistry and Physics” 2012, nr 135 (2-3), s. 541-548.

Wyniki badań XPS w sposób bezpośredni dowodzą możliwości neutralizacji kwasu siarkowego w papierze poddanym odkwaszaniu dyspersją nanocząstek MgO w roztworach alkoholowych. Pytaniem otwartym pozostaje, w jakim zakresie cząsteczki kwasów są zobojętniane. Należy zauważyć, że cząsteczki kwasów reagują w formie zjonizowanej, wymagają zatem do zobojętnienia odpowiedniego poziomu zawartości wody, co w przypadku odkwaszania dyspersjami niewodnymi może ograniczać efektywność procesu<sup>16</sup>.

Chociaż analizy procesu uwęglania niezneutralizowanego wodorotlenku magnezu nie mieszczą się w zakresie niniejszej pracy, należy zaznaczyć, że badania XPS nie dowiodły występowania na powierzchni próbek połączeń charakterystycznych dla MgCO<sub>3</sub> (brak pików przy 290 nm). Nie udało się zatem potwierdzić procesu uwęglania wodorotlenku w wyniku absorpcji CO<sub>2</sub> z powietrza, pomimo upływu ponad 10 dni od odkwaszania.

1. *Efekty odkwaszania poprzez zanurzenie, nanoszenie pędzlem i sprayem – oznaczenia ilościowe magnezu*

Analizy zawartości magnezu w całej objętości próbek papierowych wykonane metodą ICP-MS oraz oznaczenia magnezu na powierzchni próbek metodami SEM-EDX i XPS (tab. 2) wykazały w pewnym stopniu korelację z oznaczeniami pH po procesie odkwaszania przedstawionymi w tabeli 1. Retencja magnezu w próbkach odkwaszanych nanocząsteczkami była wyraźnie większa, niż w próbkach odkwaszanych MgO o rozmiarach mikrometrycznych. Najwięcej magnezu wniknęło w strukturę papieru po odkwaszaniu metodą zanurzenia, gorsze rezultaty przyniosło nanoszenie sprayem, a najmniej magnezu wniknęło w papier po zastosowaniu pędzla. Podobna kolejność wystąpiła w przypadku analizy zawartości magnezu na powierzchni, jednak różnice w zawartości magnezu w próbkach traktowanych sprayem i pędzlem mieściły się w granicach błędów

---

<sup>16</sup> M. Hubbe, U. Henniges, A. Potthast, K. Ahn, *Nonaqueous Solution Deacidification Treatments to Prolong the Storage Life of Acidic Books: A Review of Mechanistic and Process Aspects*, „BioResources” 2018, nr 13 (3), s. 7110, 7116–7121, 7126, 7127.

statystycznego. Wyraźnie najwięcej cząsteczek związków magnezu przechodziło do roztworu w przypadku próbek odkwaszanych nanocząsteczkami. Prawdopodobnie jest to związane z małymi rozmiarami nanocząsteczek i ich aglomeratów, tworzących w alkoholu stabilniejsze dyspersje, niż równie źle rozpuszczalne, ale przede wszystkim większe mikrocząsteczki standardowego MgO, które łatwo wytrącają się na powierzchniach ciał stałych i szybko opadają na dno zlewek w czasie preparacji.

Porównanie wyników odkwaszania nanocząsteczkami i preparatem Bookkeeper wskazuje na lepsze wnikanie w strukturę papieru nanocząsteczek tylko w wypadku stosowania techniki zanurzenia próbek. Nanoszenie sprayem dyspersji MgO w izopropanolu okazało się zdecydowanie mniej skuteczne od stosowania w preparacie Bookkeeper nośnika, jakim jest perfluoroheptan. Najgorsze rezultaty uzyskano po nanoszeniu nanocząsteczek pędzlem. W przypadku preparatu Bookkeeper, podobnie jak w innych badaniach<sup>17</sup>, stwierdzono obecność śladów fluoru. Brak jest jak dotąd informacji o ewentualnym ich wpływie na starzenie papieru.

## 2. *Dystrybucja związków magnezu na powierzchni i w głębi próbek papieru*

Efektywność odkwaszania indywidualnego papieru dyspersjami nanocząsteczek metali ziem alkalicznych zależy od równomiernej dystrybucji substancji odkwaszającej na powierzchni i w strukturze wewnętrznej papieru. Wyniki analiz mikroskopowych (wprawdzie obciążone błędem wycinkowości, związanym z dokonywaniem obserwacji na małej, wybranej losowo powierzchni)

---

<sup>17</sup> S. Zumbühl, S. Wülfert, *Chemical aspects of the Bookkeeper deacidification of cellulosic materials. The influence of surfactants*, „Studies in Conservation” 2001, vol. 46, nr 3, s. 169–180; M. Đurović, H. Paulusová, J. Zelinger, *Masowe odkwaszanie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 107–120; A. Nowicka, *Migracja związków magnezu w bibule Whatman po aplikacji preparatu Bookkeeper*, „Notes Konserwatorski” 2016, nr 18, s. 81, 97, 98.

wskazują, że równomierność dystrybucji nanocząsteczek i ich aglomeratów zależy od sposobu nanoszenia. Chociaż analizy ilościowe i oznaczenia pH wskazują na zanurzenie jako najbardziej efektywną metodę odkwaszania, obserwacje mikroskopowe pokazały, że w wyniku stosowania zanurzenia nanocząsteczki osadzają się nierównomiernie na powierzchni papieru (fot. 2). Aglomeraty nanocząsteczek wykazują tendencje do tworzenia klastrów (fot. 3). Nierównomierność w dystrybucji związków magnezu wystąpiła również w przypadku nanoszenia dyspersji odkwaszającej pędzlem (fot. 4). Najbardziej równomiernie związki magnezu nanoszono w postaci sprayu (fot. 5). Stopień równomierności był zbliżony do obserwowanego na próbkach odkwaszanych preparatem komercyjnym Bookkeeper, również stosowanym w postaci sprayu (fot. 6). W tym ostatnim przypadku na równomierność dystrybucji cząsteczek wpływ wywiera również obecność związku powierzchniowo-czynnego<sup>18</sup>.

Należy zaznaczyć, że zarówno aglomeraty nanocząsteczek (fot. 7), jak i nanocząsteczki (fot. 8), a w jeszcze większym stopniu asocjaty cząsteczek o rozmiarach mikrometrycznych (nie zaobserwowano mniejszych niż 600 nm) stosowane w preparacie Bookkeeper (fot. 9), nie tworzą na powierzchni włókien „filmu”. Działanie odkwaszające reagentów o takich rozmiarach dotyczy głównie otoczenia, w którym występują. Jest to jednak ograniczenie właściwe dla wszystkich technik odkwaszania z użyciem dyspersji (cząsteczek ciał stałych zawieszonych w cieczach) w rozpuszczalnikach organicznych. Można wprawdzie zwiększyć efekt odkwaszania poprzez dozowanie wyższych stężeń dyspersji, ale zabieg taki musi uwzględniać pewne pogorszenie czytelności zapisu<sup>19</sup>.

---

<sup>18</sup> M. Āurović, B. Havlínová, H. Paulusová, R. Straka, *Masowe odkwaszanie w Archiwach. Porównanie metod Bookkeeper i CSC Book Saver*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie zasobów bibliotek i archiwów*, red. T. Łojewski, Kraków 2010, s. 153.

<sup>19</sup> A. Wójciak, *The effect of deacidification with the use of magnesium hydroxide nanoparticles on optical properties of printed paper*, „Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, Forestry and Wood Technology” 2014, nr 85, s. 241–245.

Największym problemem związanym ze stosowaniem dyspersji jest ograniczenie efektywności wnikania reagenta w głąb struktury papieru. Wnikanie w głąb papieru zależy w oczywisty sposób, między innymi, od wielkości cząsteczek substancji odkwaszającej. Biorąc pod uwagę, że przeciętny rozmiar średnic porów w papierze waha się od 400 do 800 nm<sup>20</sup>, nanocząsteczki, a nawet ich aglomeraty powinny efektywniej wnikać w głąb papieru niż środki odkwaszające o rozmiarach mikrometrycznych. Ilościowe analizy zawartości magnezu w przekrojach poprzecznych próbek (SEM-EDX) odkwaszanych preparatem Bookkeeper (fot. 10) i nanocząsteczkami nanoszonymi metodą zanurzenia (fot. 11), wskazują na obecność tego pierwiastka głównie na powierzchni próbek papieru. Porowata struktura przekroju próbki papieru uniemożliwia jednak wiarygodne porównanie efektywności wnikania środka odkwaszającego w głąb struktury papieru na przekroju poprzecznym próbek.

Bardziej miarodajne są rezultaty oznaczeń magnezu obecnego wewnątrz papieru po dziesięciokrotnym zerwaniu z powierzchni warstwy włóknistej. Oznaczenia SEM-EDX wskazują na bardzo duże zmniejszenie zawartości związków magnezu pod powierzchnią papieru. Ilość związków magnezu, zarówno w przypadku odkwaszania z użyciem nanocząsteczek, jak i preparatem Bookkeeper, zmniejszyła się od siedmiu do dziewięciu razy (tab. 3). Obserwacje mikroskopowe związków magnezu, występujących pod powierzchnią dla testowanych próbek papieru, wskazują równocześnie na względną równomierność ich przenikania w głąb papieru (fot. 12).

Należy zaznaczyć, że odkwaszanie dyspersjami w alkoholu może być traktowane jako alternatywa dla odkwaszania w środowisku wodnym w przypadku, gdy stosowanie wody stanowi zagrożenie np. dla czytelności zapisu. Odkwaszanie dyspersjami nanocząsteczek w alkoholu nie jest jednak konkurencyjne pod względem efektywności z odkwaszaniem wodnym ze względu na ograniczenia

20 M. Konuklar, M. Saçak, *A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles*, „Hacettepe J.Biol.&Chem” 2011, nr 39, 4, s. 403–411.



rozpuszczalności substancji odkwaszającej. Jej nanocząsteczki penetrują porowatą strukturę papieru, ale w swojej masie nie przenikają do wewnętrznych warstw ścian komórkowych włókien, w których również można spodziewać się kwasów odpowiedzialnych za zakwaszenie papieru. Częsteczki substancji odkwaszającej rozpuszczone w wodzie, ze względu na dużo mniejsze rozmiary, mogą przenikać w większej ilości w strukturę włóknistą papieru.

## Wnioski

1. Wyniki oznaczeń pH wyciągów wodnych oraz badania sztucznie zakwaszonych papierów modelowych metodami SEM-EDX i XPS wskazują, że odkwaszanie dyspersją nanocząsteczek tlenku magnezu (MgO) w izopropanolu powoduje zobojętnianie przynajmniej części kwasów obecnych w papierze.
2. W zakresie technik odkwaszania indywidualnego najskuteczniejszą metodą okazało się zanurzenie. Nanoszenie środka odkwaszającego sprayem dało gorsze rezultaty, a najmniej efektywnym sposobem nanoszenia cząsteczek okazała się aplikacja pędzlem. Wyniki odkwaszania poprzez nanoszenie sprayem i pędzlem można poprawić poprzez powtórzenie zabiegu.
3. Analizy ilościowe związków magnezu w całej objętości i na powierzchni próbek papieru dowodzą, że nanocząsteczki tlenku magnezu wnikają efektywniej w porowatą strukturę papieru niż ten sam reagent, ale o rozmiarach mikrometrycznych. Najbardziej równomierną dystrybucję nanoszenia nanocząsteczek tlenku magnezu uzyskano, wykonując ten zabieg z użyciem sprayu. Odkwaszanie dyspersją MgO metodą kąpieli i nanoszenia pędzlem powoduje powstanie lokalnych fluktuacji stężeń magnezu na powierzchni papieru. Proces odkwaszania dyspersją nanocząsteczek tlenku magnezu w izopropanolu ma głównie charakter powierzchniowy. Nanocząsteczki przenikają wprawdzie w głąb struktury papieru, ale ich stężenie jest znacząco mniejsze.

Należy zaznaczyć, iż przedstawione w pracy wyniki badań mają charakter wstępny i dotyczą papieru modelowego (bibuły Whatman). Pełną ocenę praktycznych możliwości wykorzystania alkoholowych dyspersji nanocząstek MgO w procesie odkwaszania będzie można uzyskać szczególnie po doświadczeniach z wykorzystaniem oryginalnych „kwaśnych” papierów.

## Bibliografia

- Anders Manfred, Becker Ernst Otto, *Deacidifying agent for organic material, useful in conservation of e.g. historical archive or book, contains dispersion of nanoparticles of alkaline metal compound, e.g. alkaline earth compound, in organic solvent*, „Patent DE 19921616 A1” 2000.
- Baglioni Piero, Chelazzi David, Giorgi Rodorico, Poggi Giovanna, *Colloid and Materials Science for the Conservation of Cultural Heritage: Cleaning, Consolidation, and Deacidification*, „Langmuir” 2013, nr 29, s. 5110–5122.
- Barański Andrzej, *Wybór metod masowego odkwaszania druków*, w: *Odkwaszanie zbiorów bibliotecznych i archiwalnych w Polsce. Podsumowanie*, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2008, s. 17–30.
- Baty John W., Maitland Crystal L., Minter William, Hubbe Martin A., Jordan-Mowery Sonja K., *Deacidification for the conservation and preservation of paper based works: A review*, „BioResources” 2010, nr 5, s. 1955–2023.
- Colodette Jorge Luis, Rothenberg S., Dence Carlton W., *Factors affecting hydrogen peroxide stability in the brightening of mechanical and chemimechanical pulps. Part III: hydrogen peroxide stability in the presence of magnesium and combination of stabilizers*, „Journal of Pulp and Paper Science” 1989, nr 15 (2), s. 45–51.
- Dąbrowski Józef, Siniarska-Czaplicka Jadwiga, *Rękodzieło papiernicze*, Warszawa 1991, s. 120, 121.
- Đurović Michal, Paulusová Hana, Zelinger Jiří, *Masowe odkwaszanie zbiorów archiwalnych i bibliotecznych*, „Notes Konserwatorski” 2001, nr 5, s. 107–120.
- Đurović Michal, Havlíčková Bohuslava, Paulusová Hana, Straka Roman, *Masowe odkwaszanie w Archiwach. Porównanie metod Bookkeeper i CSC Book Saver*, w: *Przeszłość dla przyszłości. Masowe zabezpieczanie zasobów bibliotek i archiwów*, red. Tomasz Łojewski, Kraków 2010, s. 153.
- Giorgi Rodorico, Dei Luigi, Ceccato Massimo, Schettino Claudius, Baglioni Piero, *Nanotechnologies for Conservation of Cultural Heritage: Paper and Canvas Deacidification*, „Langmuir” 2002, nr 18, s. 8198–8203.

- Giorgi Rodorico, Bozzi Claudio, Dei Luigi, Gabbiani Chiara, Ninham Barry W., Baglioni Piero, *Nanoparticles of Mg(OH)<sub>2</sub>: Synthesis and application to paper conservation*, „Langmuir” 2005, nr 21, s. 8495–8501.
- Hubbe Martin A., Henniges Ute, Potthast Antje, Ahn Kyujin, *Nonaqueous Solution Deacidification Treatments to Prolong the Storage Life of Acidic Books: A Review of Mechanistic and Process Aspects*, „BioResources” 2018, nr 13(3), s. 7096–7136.
- Karta charakterystyki produktu 01.01.2011: *Płyn konserwujący-odkwaszający GSK mbH*, <http://www.neschen.com.pl/oferta/biblioteki/16/pobierz/karta%20charakterystyki%20produktu-p%C5%82yn.pdf>.
- Konuklar Mehmet, Saçak Mehmet, *A new method for paper conservation: triple mixture of methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and nano-micro calcium hydroxide particles*, „Hacettepe J.Biol.&Chem.” 2011, nr 39, 4, s. 403–411.
- Moulder John F., Stickle William F., Sobol Peter E., Bomben Kenneth D., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, red. Chastain Jill, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnesota 1992.
- Nowicka Anna, *Migracja związków magnezu w bibule Whatman po aplikacji preparatu Bookkeeper*, „Notes Konserwatorski” 2016, nr 18, s. 81, 97, 98.
- Poggi Giovanna, Giorgi Rodorico, Toccafondi Nicola, Katzur Verena, Baglioni Piero, *Hydroxide nanoparticles for deacidification and concomitant inhibition of metal-gall ink corrosion of paper*, „Langmuir” 2010, nr 26, s. 19084–19090.
- Poggi Giovanna, Baglioni Piero, Giorgi Rodorico, *Alkaline Earth Hydroxide Nanoparticles for the Inhibition of Metal Gall Ink Corrosion*, „Restaurator” 2011, nr 32, s. 247–273.
- Roggia Sally, *Barrow William James: A Biographical Study of His Formative Years and His Role in the History of Library and Archives Conservation From 1931 to 1941*, Columbia University, 1999.
- Schierholtz Otto J., *Process for chemical stabilization of paper and product*, „U.S. Patent nr 2,033,452”, Ontario Research Foundation, Washington 1936, [www.freepatentsonline.com/2033452.html](http://www.freepatentsonline.com/2033452.html).
- Sequeira Silvia, Casanova Maria da Conceição, Cabrita Eurico, *Deacidification of paper using dispersions of Ca(OH)<sub>2</sub> nanoparticles in isopropanol. Study of efficiency*, „Journal of Cultural Heritage” 2006, nr 7, s. 264–272.

- Sobucki Władysław, *Odkwaszanie zabytkowych i niezabytkowych papierów*, „Przegląd Papierniczy” 1999, nr 55, s. 749–752.
- Sobucki Władysław, *Konserwacja papieru, zagadnienia chemiczne*, MKiDN, Biblioteka Narodowa, Warszawa 2013, s. 17, 18, 33, 34, 61, 150, 151, 156–162, 165, 201–210.
- Strlič Matija, Kolar Jana, *Cultural heritage research: a Pan-European challenge*, Proceedings of the 5th EC conference, Kraków 2002, s. 79–85.
- Strlič Matija, Kolar Jana, Šelih Vid-Simon, Kočar Drago, Pihlar Boris, *A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH*, „Acta Chim. Slov.” 2003, tom 50, nr 4, s. 619–632.
- Stefanis Emmanuel, Panayiotou Costas, *Protection of lignocellulosic and cellulosic paper by deacidification with dispersions of micro- and nano-particles of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in alcohols*, „Restaurator” 2007, nr 28, s. 185–200.
- Stefanis Emmanuel, Panayiotou Costas, *Study of the photochemical stability of paper deacidified with dispersions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoparticles in alcohols*, „Restaurator” 2008, nr 29, s. 125–138.
- Stefanis Emmanuel, Panayiotou Costas, *Deacidification of documents containing iron gall ink with dispersions of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoparticles*, „Restaurator” 2010, nr 31, s. 19–40.
- TAPPI T 509 om-02, *Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method)*, 2002.
- Wang Xian-Fei, Xiong Shou-Mei, *Characterization of surface films formed on molten magnesium in atmospheres containing  $\text{SO}_2$* , „Materials Chemistry and Physics” 2012, nr 135 (2–3), s. 541–548.
- Wójciak Adam, *The effect of deacidification with the use of magnesium hydroxide nanoparticles on optical properties of printed paper*, „Annals of Warsaw University of Life Sciences – SGGW, Forestry and Wood Technology” 2014, nr 85, s. 241–245.
- Wójciak Adam, *Washing, spraying and brushing. A comparison of paper deacidification by magnesium hydroxide nanoparticles*, „Restaurator” 2015, nr 36, s. 3–23.
- Wójciak Adam, *Deacidification of paper with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoparticles: the impact of dosage on process effectiveness*, „Wood Research” 2016, nr 61 (6), s. 937–950.

Zumbühl Stefan, Wülfert Stefan, *Chemical aspects of the Bookkeeper deacidification of cellulosic materials: the influence of surfactants*, „Studies in Conservation” 2001, vol. 46, nr 3, s. 169–180.

### Tabele:

**Tab. 1.** Efektywność odkwaszania dyspersją nanocząsteczek MgO w 2-propanolu o stężeniu 0,0144%, i 0,1%, nanoszoną na bibułę Whatman (zakwaszoną do pH 4,4) trzema sposobami

Sposób nanoszenia, wielkość cząsteczek	Stężenie dyspersji (%)	
	0,0144	0,1
	Pomiar pH	
Zanurzenie MgO (standard)	–	4,70
Zanurzenie MgO (nanocząsteczki)	8,72–8,91	10,27
Pędzel MgO (nanocząsteczki)	5,24–4,73	9,20
Spray MgO (nanocząsteczki)	5,30–4,76	9,51
Spray Bookkeeper	10,82 – 6,71	

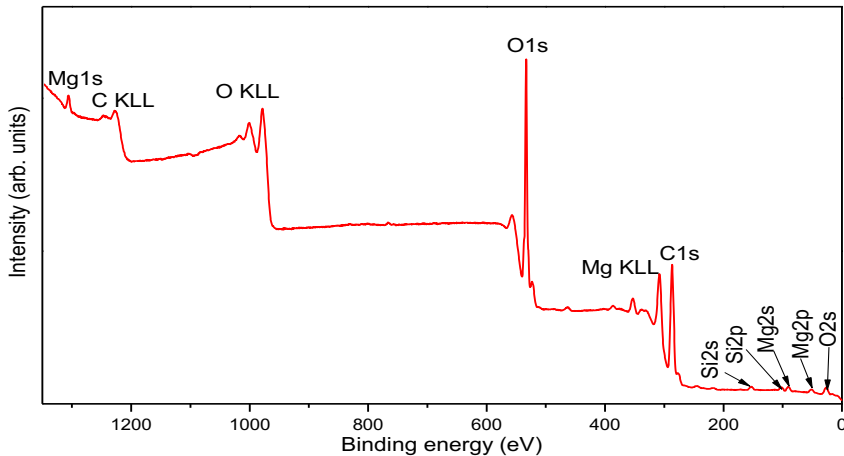
**Tab. 2.** Zawartość magnezu w próbkach po procesie odkwaszania dyspersją o stężeniu 0,1% mikro- i nanocząsteczek MgO oraz preparatem Bookkeeper

Sposób nanoszenia	Zawartość magnezu			
	W wyciągu zimną wodą	W próbce papieru	Na powierzchni papieru	
	ICP-MS	ICP-MS	SEM-EDX	XPS
	[mg/1 dm <sup>3</sup> ]	[mg/100 g papieru]	(At, %)	(At, %)
	Mikrocząsteczki MgO			
Zanurzenie	3,14 ± 0,05	11,5	0,09	–
	Nanocząsteczki MgO			
Zanurzenie	13,02 ± 0,14	80,3	0,83	1,65
Spray	4,92 ± 0,04	55,7	0,30	–
Pędzel	3,44 ± 0,08	43,6	0,29	–
Bookkeeper (spray)	9,3	69,4	1,08	2,58

**Tab. 3.** Analiza SEM-EDX zawartości magnezu na powierzchni próbek odkwaszanych dyspersją nanocząsteczek MgO w 2-propanolu o stężeniu 1,2% oraz preparatem Bookkeeper

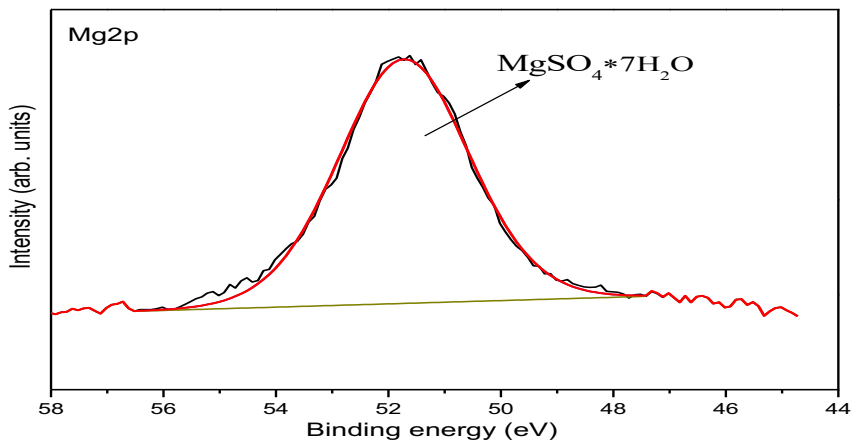
Sposób nanoszenia	Zawartość magnezu (At, %)	
	Na powierzchni próbek papieru	Na powierzchni próbek papieru po 10-krotnym zrywaniu taśmą
Zanurzenie	3,30–4,60	0,48
Bookkeeper (spray)	5,42	0,59

## Rysunki



Rys. 1.

Widmo przeglądowe XPS powierzchni bibuły Whatman po odkwaszeniu poprzez zanurzenie w 1,2-procentowej dyspersji nanocząsteczek MgO w 2-propanolu

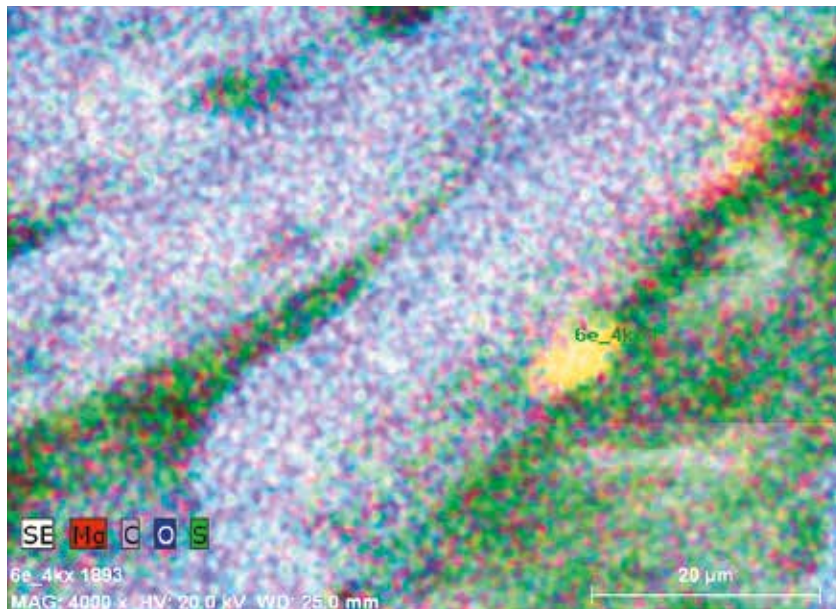


Rys. 2.

Wysokorozdzielcze widmo XPS pasma Mg2p: bibuła Whatman po odkwaszeniu poprzez zanurzenie w 1,2-procentowej dyspersji nanocząsteczek MgO w 2-propanolu

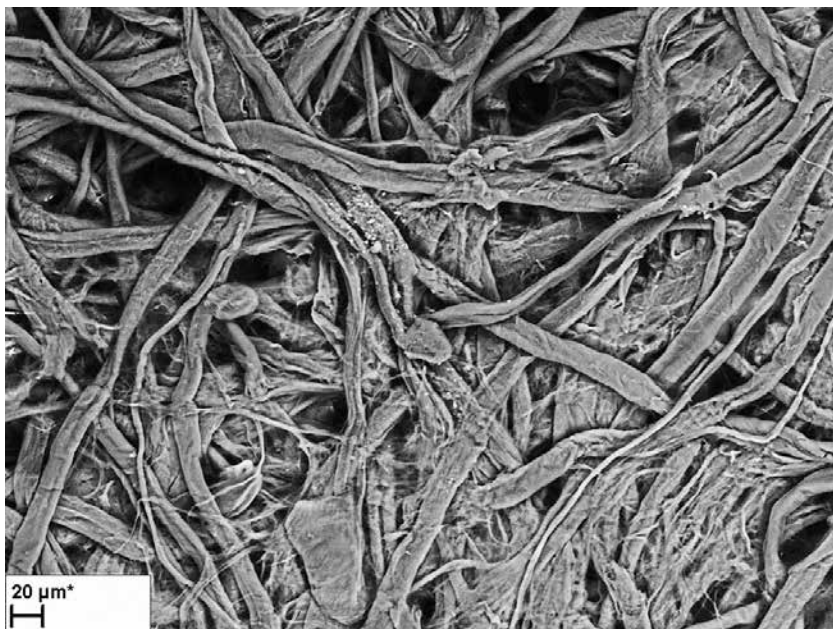


## Fotografie



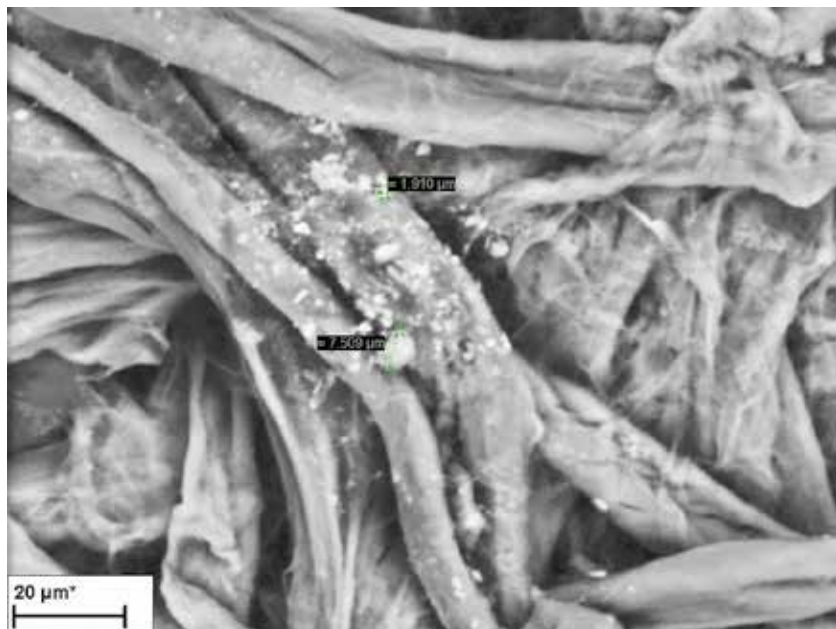
Fot. 1.

Cząsteczki zawierające zarówno magnez, jak i siarkę, zdeponowane na powierzchni bibuły Whatman odkwaszanej 0,1-procentową dyspersją nanocząsteczek MgO za pomocą pędzla. Obraz SEM-EDX, powiększenie  $\times 4000$



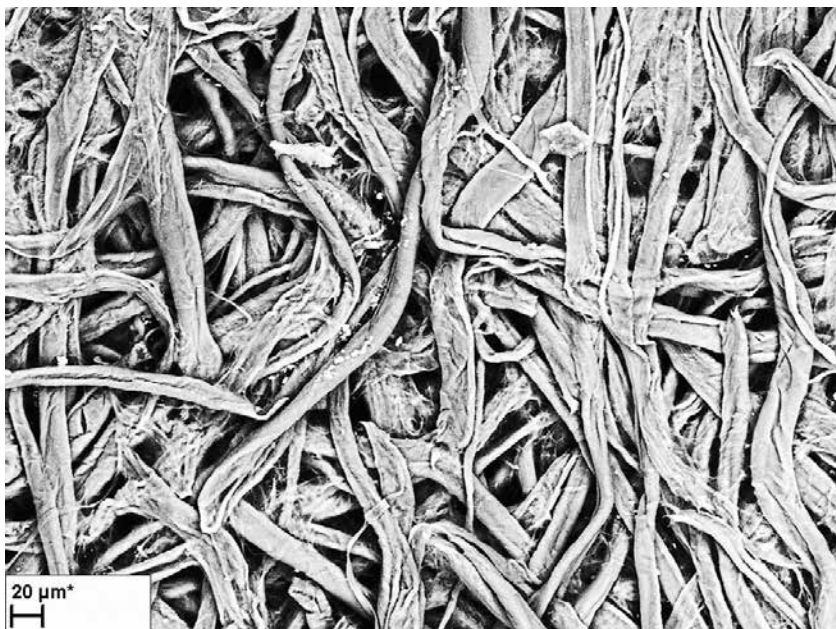
Fot 2.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej metodą zanurzenia w 0,1-procentowej dyspersji nanocząsteczek MgO w 2-propanolu. Obraz SEM-BSE, powiększenie  $\times 550$



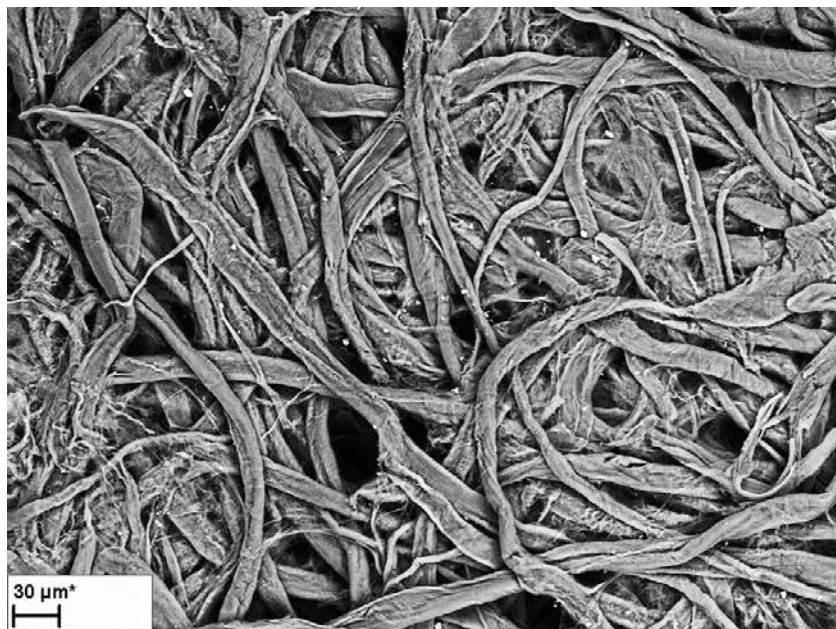
Fot. 3.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej metodą zanurzenia w 0,1-procentowej dyspersji nanocząsteczek MgO w 2-propanolu. Obraz SEM-BSE, powiększenie × 2000



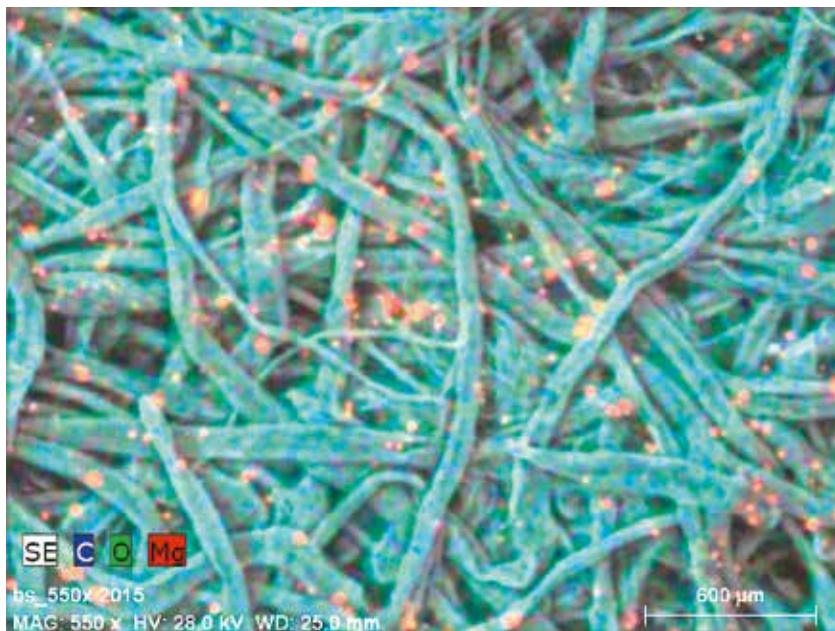
Fot. 4.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej 0,1-procentową dyspersją nanocząsteczek MgO w 2-propanolu, nanoszoną pędzlem. Obraz SEM-BSE, powiększenie  $\times 550$



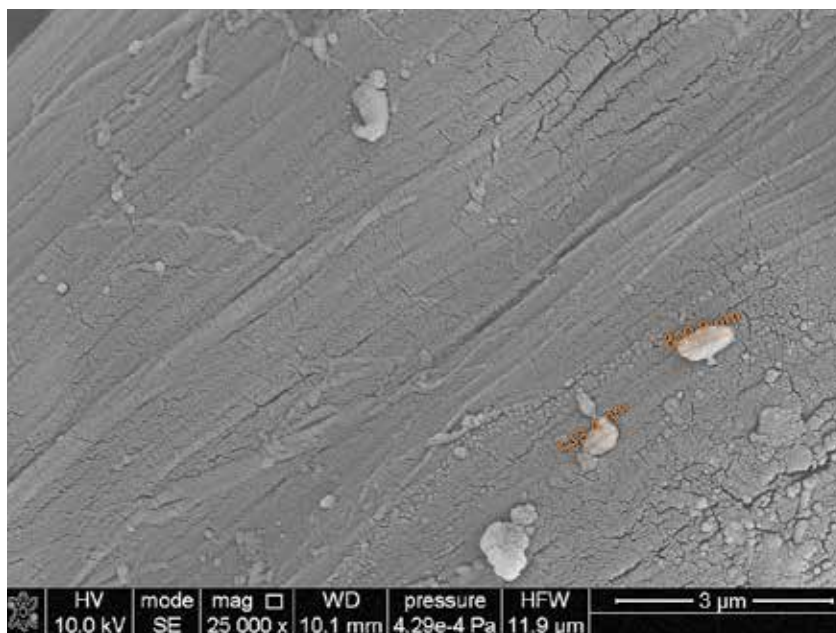
Fot. 5.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej 0,1-procentową dyspersją nanocząsteczek MgO w 2-propanolu, nanoszoną sprayem. Obraz SEM-BSE, powiększenie  $\times 550$



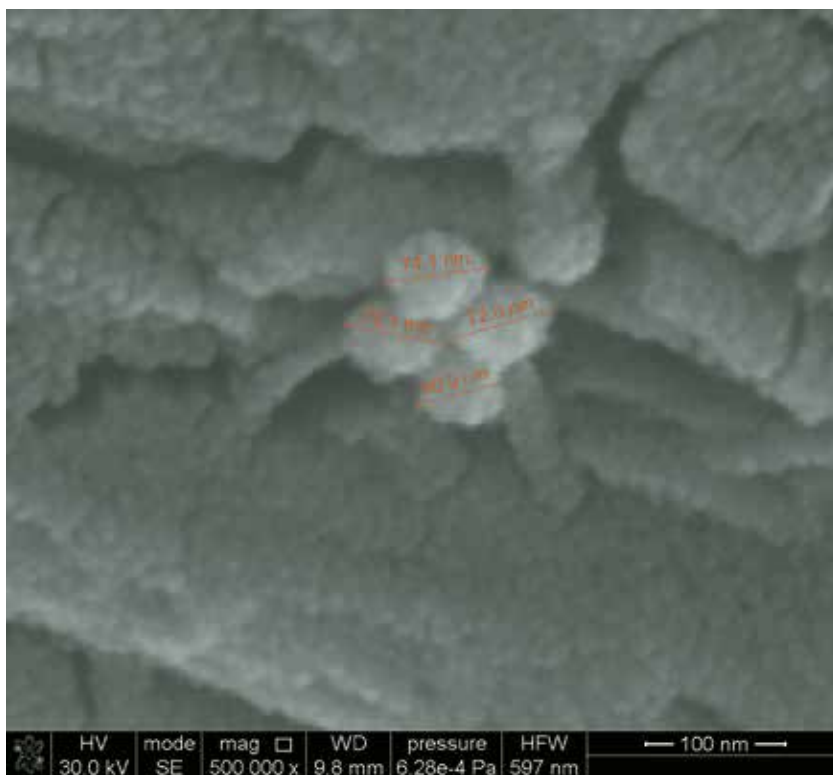
Fot. 6.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej preparatem Bookkeeper w sprayu.  
Obraz SEM-EDX, powiększenie  $\times 550$



Fot. 7.

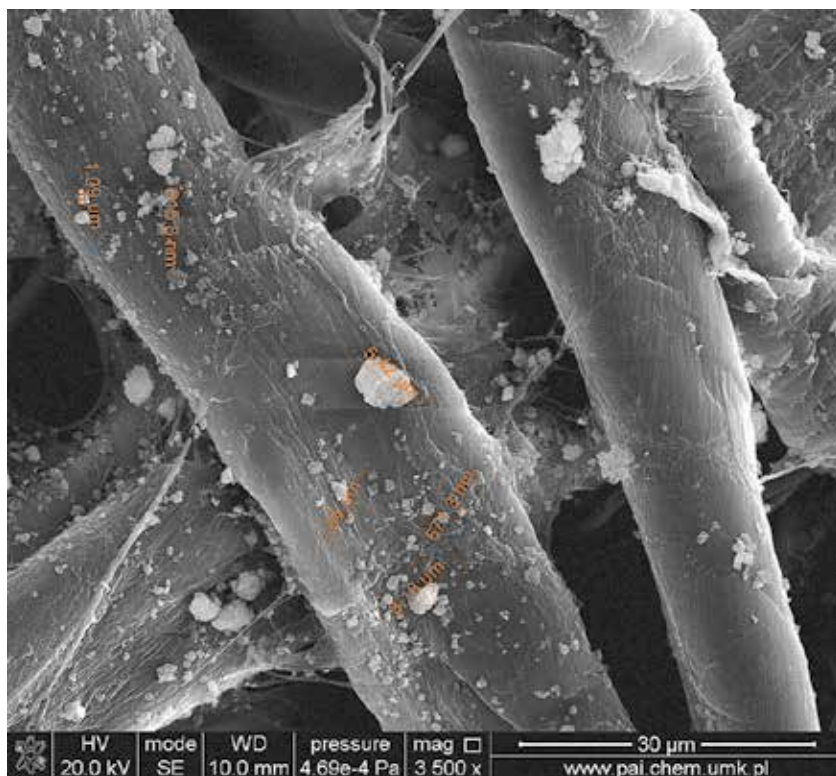
Zróżnicowanie rozmiarów aglomeratów nanocząsteczek MgO na powierzchni bibuły Whatman odkwaszanej w 0,1-procentowej dyspersji. Obraz SEM-SE, powiększenie  $\times 25\ 000$



Fot. 8.

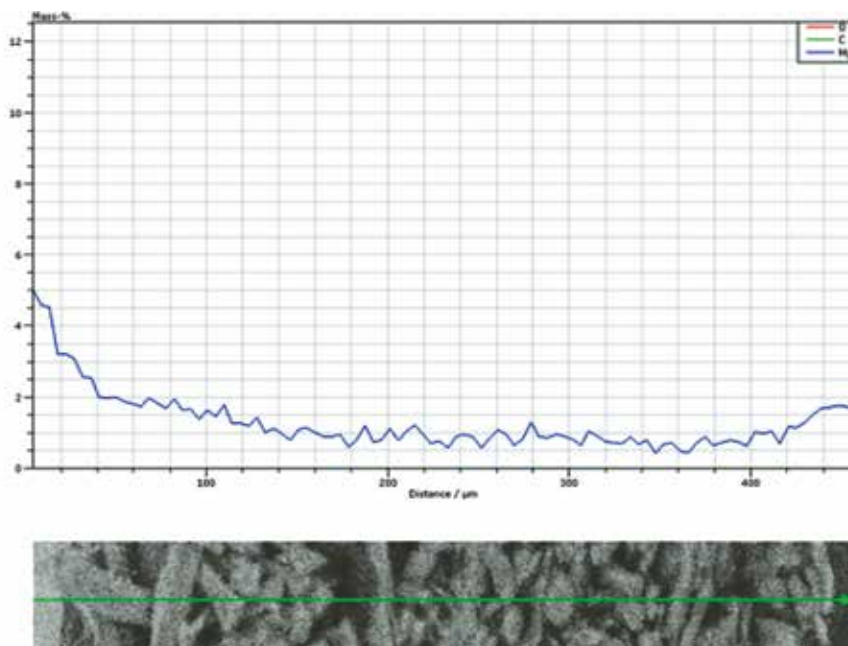
Nanometryczne rozmiary aglomeratów nanocząsteczek MgO na powierzchni bibuły Whatman odkwaszanej w 0,0125-procentowej dyspersji. Obraz SEM-SE, powiększenie  $\times 500\,000$





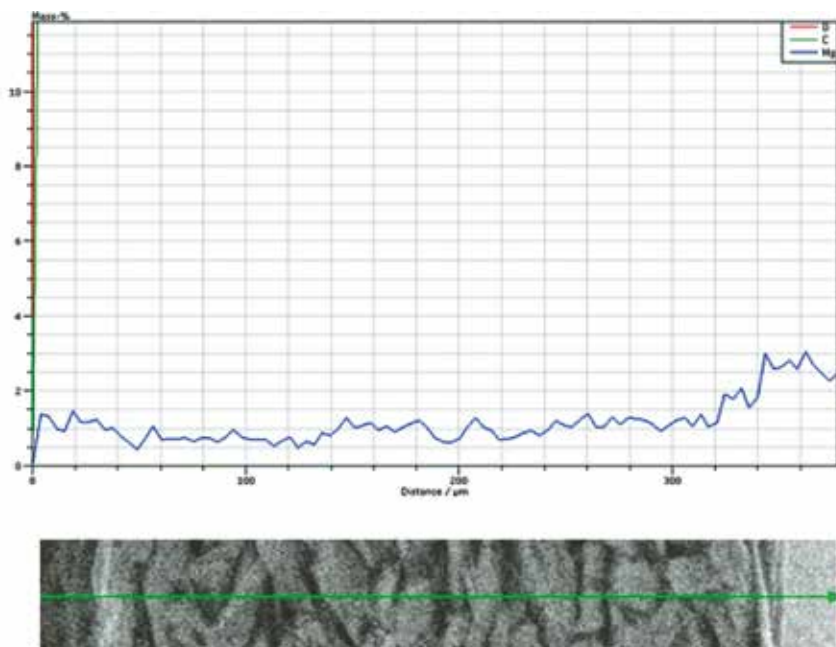
Fot. 9.

Powierzchnia bibuły Whatman odkwaszonej preparatem Bookkeeper w sprayu. Obraz SEM-SE, powiększenie  $\times 3500$



Fot. 10.

Przekrój poprzeczny bibuły Whatman odkwaszanej preparatem Bookkeeper w sprayu – analiza SEM-EDX (powiększenie  $\times 400$ ) i kwantyfikacja magnezu na przekroju próbki



Fot. 11.

Przekrój poprzeczny bibuły Whatman odkwaszanej dyspersją nanocząsteczek MgO w 2-propanolu metodą zanurzenia – analiza SEM-EDX (powiększenie  $\times 400$ ) i kwantyfikacja magnezu na przekroju próbki



Fot. 12.

Rozkład magnezu na powierzchni bibuły Whatman (po 10-krotnym zrywaniu taśmą) odkwaszanej poprzez zanurzenie w 1,2-procentowej dyspersji nanocząsteczek MgO. Obraz SEM-EDX, powiększenie  $\times 100$