

Stabilizarea manuscriselor afectate de coroziunea cernelii prin metoda cu fitat de calciu/bicarbonat de calciu, aplicarea tratamentului în restaurarea Codicelui Apor

Orsolya Koppán – Zsuzsanna Tóth

Introducere

Primul care a propus pentru tratarea manuscriselor acide metoda fitat-calcium/bicarbonat de calciu a fost Johan G. Neevel, în 1995. De atunci, mai multe proiecte de cercetare internațională au studiat eficacitatea și efectele secundare ale acestei metode. Toate studiile susțin în unanimitate că aceasta este o metodă eficientă pentru prelungirea vieții documentelor acide, cu efecte secundare minime.

Scopul acestui studiu este să aducem la cunoștință restauratorilor pașii acestei metode și eventualele riscuri, respectiv să ofere un ajutor în prepararea soluțiilor de tratament. La aplicarea tratamentului fitat-calcium/bicarbonat de calciu este foarte important să se respecte ordinea corectă a pașilor. În același timp, unicitatea documentelor impune ajustarea tratamentului la fiecare document în parte, așa cum s-a procedat și în cazul Codicelui Apor.

Cerneala ferogalică a fost folosită din Evul Mediu până la mijlocul sec. XX. Această cerneală este aproape irascibilă, de aceea a constituit materialul de scris al documentelor de diferite tipuri: scrisori, manuscrise, partituri, hârti, documente oficiale. De asemenea a fost preferată și de către artiști, aplicată cu penița sau cu pensula.

Cerneala ferogalică a fost ușor de preparat, materiile prime au fost ieftine și la îndemână. Calitatea ei depindea nu numai de ingrediente ci și de persoana care o prepara. Cerneala de calitate superioară era rezistentă la lumină, cu o culoare intensă variind de la maro la negru albastrui.

De-a lungul secolelor s-au păstrat mai multe rețete de cerneală. Lista ingredientelor se compune din tanin extras dintr-un element vegetal cu conținut de acid tanic (ex. gallae de stejar/gogoși de ristic, coajă de brad, frunză de scumpia (cotinus coggygria), apoi vitriol, apă, liant și alți coloranți. Gogoșa de ristic a fost măcinată, era fermentată sau fiartă în apă, de multe ori se adăuga și vin sau oțet. Vitriolul este un sulfat metalic, de obicei sulfat de fier, dar poate fi și de cupru sau amestecul acestora. În rețete tipurile de vitriol sunt diferențiate după culoare: vitriolul verde este sulfatul de fier, iar sulfatul de cupru este cel albastru. Conform unei rețete acesta din urmă a fost folosit la prepararea unei cerneli brune. De multe ori cernelii proaspătă îi era adăugat lemn de fernambuc (arborele Casalpinia) sau scrum pentru a obține o culoare mai închisă. Liantul era guma arabică, care de asemenea conferea intensitate și luciuri sporite. Pentru a mări luciul cernelii se propunea adăugarea alaunului.

Așadar la prepararea cernelii la tanin (gallotanin sau acid ferogalic) se adăuga sulfat de fier (II), apă și liantul (guma arabică). Galatul de fier (II) solubil în apă la interacțiunea cu oxigenul din aer se oxidează în galat de fier (III), insolubil în apă, de culoare neagră sau maro închis. Această mixtură este de fapt un precipitat negru, care se decantează la fundul vasului, în soluție aceste particule sunt menținute în plutire datorită gumei arabice.

Dacă se scria cu cerneală proaspătă, atunci aceasta era de culoare deschisă și pătrundea ușor printre fibrele hârtiei, iar galatul de fier (III) de culoare neagră se forma în materia hârtiei. Dacă se folosea cerneală deja oxidată, atunci particulele negre se legau de suprafața hârtiei datorită gumei arabice, astfel cerneala se putea șterge mai ușor de pe ea.

Procesul coroziunii cernelii

Coroziunea cernelurilor este un proces complex în urma căruia cerneala ferogalică descompune materia hârtiei, celuloza. Cele mai multe cerneluri ferogalice vechi au caracterul chimic acid și de multe ori conțin ioni de fier și cupru, din cauza oțetului, vinului și pietrei acre adăugate la preparare, respectiv datorită acidului sulfuric format din surplusul de sulfat de fier. Aciditatea cernelii și prezența ionilor metalici reprezintă cauza degradării documentelor.

Procesul de descompunere se produce prin două reacții principale: pe de o parte hidroliza acidă a celulozei cauzată de aciditatea cernelii, pe de altă parte oxidarea catalitică a celulozei, ajutată de ionii de fier (II) liberi. Rezultatul: pe linia scrisului hârtia se fisurează, ba chiar se pot pierde fragmente la atingere.

Proporția ideală dintre sulfatul de fier (II) și gogoșile de ristic este de 1:3, astfel ingredientele reacționează fără reziduuri, formându-se o cerneală ferogalică stabilă. Dar studiind peste 104 de rețete de cerneală istorice a reieșit că la majoritatea acestora proporția dintre sulfatul de fier (II) și gallae era de 1:2. Ba mai mult conținutul de acid galic diferă, așadar majoritatea cernelurilor conține prea mult fier pentru a lega acidul galic.

Surplusul de sulfat de fier (II) la acțiunea oxigenului se transformă prin oxidare în acid sulfuric și hidroxid de fier(II) insolubil în apă. Întrucât hârtia și cerneala conțin molecule reductive, ionii de fier (II) se reproduc în continuu.

Sulfatul de fier (II) și acidul sulfuric sunt solubili în apă, odată cu creșterea umidității acestea pot migra și pe

suprafețele nescrise ale hârtiei, astfel oxidarea și hidroliza acidă a celulozei începe și în aceste zone. În urma acestei răspândiri, se formează o aură brună în jurul scrisului cu cerneala acidă. Cercetările au arătat că în primul rând acidul sulfuric este cel care migrează pe hârtia înconjurătoare, fierul rămâne cu precădere în cerneală și în vecinătatea imediată a acesteia.

Declanșarea procesului de coroziune a cernelii și gradul degradării depinde de factori externi și interni. Depinde în primul rând de compoziția cernelii și de proporția acesteia, de calitatea hârtiei, de gradul de înclieiere a acesteia, de cantitatea cernelii aplicate, dacă s-a scris pe ambele fețe ale hârtiei și de gradul de apăsare a peniței pe hârtie. Deasemenea depinde și de factorii mediului, declanșarea degradării fiind favorizată de variațiile umidității relative și de radiațiile UV. În condiții de depozitare optime, aceste procese pot fi încetinite.

Caracterizarea stadiilor de descompunere

Pe documentele scrise cu cerneală ferogalică cu timpul se pot observa diferite modificări. De cele mai multe ori, cerneala pălește și capătă o nuanță brună, gălbuie. De multe ori se formează o aură în jurul scrisului, scrisul transpare pe verso ca o linie închisă la culoare sau se pot vedea depuneri cristaline pe linia scrisului.

Primele etape ale descompunerii se pot observa la lumină UV, în jurul scrisului hârtia prezintă o fluorescență verzuie. În următoarea etapă această fluorescență își schimbă culoarea într-o nuanță gălbuie, respectiv la lumină normală se poate observa aura brună.

La lumină normală se pot deosebi alte patru stadii:

1. pe verso-ul filei se poate observa o transpunere brună ștearsă (*foto 1*)
2. pe verso-ul filei decolorarea brună capătă o nuanță mai închisă și se transpune pe filele învecinate (*foto 2-4*)
3. brunificare puternică, fisuri, desprinderi ale suprafeței scrise (*foto 5*)
4. suprafețele scrise se decupează de-a lungul scrisului, devin lacunare, se pierd fragmente din acestea (*foto 6-7*)

Din cele descrise mai sus, reiese că pentru stoparea procesului de degradare/de descompunere ar trebui să fie tratate chiar și documentele prezentând doar semnele primului stadiu de coroziune a cernelii. Acesta se poate decide pe baza testelor microanalitice. (Vezi: Analize premergătoare tratamentului 2.) Dacă rezultatul testului este pozitiv, înseamnă că este necesar ca documentul să fie tratat.

Scopul tratamentului de conservare:

1. stoparea, încetinirea hidrolizei acide:
2. îndepărtarea acizilor, respectiv neutralizarea acestora, crearea depozitelor bazice în hârtie
3. stoparea, încetinirea descompunerii oxidative:

4. legarea ionilor metalici în exces
5. consolidarea fizică a suportului:
6. dublarea zonelor slăbite și a rupturilor, completarea lacunelor

Metoda cu fitat de calciu/bicarbonat de calciu

Acidul fitinic ($C_6H_{18}O_{24}P_6$, hexafosfat de inositol) formează compuși complecși cu unele minerale importante precum calciul, magneziul, fierul sau zincul. În anumiți sămburi și în coaja nucului depozitează fosforul. Este un acid puternic netoxic, sarea acestuia fiind fitatul de calciu.

În urma tratamentului ionii de calciu sunt înlocuiți de ionii de fier (II) și fier (III) liberi, și se obține un complex alb de fitat de fier. Ionii de fier legați în acest fel nu mai catalizează descompunerea oxidativă a celulozei. În cursul acestui proces cerneala ferogalică nu se degradează. Datorită faptului că stabilitatea galatului de fier (III) de culoare neagră crește odată cu creșterea pH-ului și își atinge maxima în jur de un pH de valoare 6, aciditatea soluției de fitat de calciu trebuie ridicată până în jur de 5,8 prin adăugare de amoniac. La această valoare de pH, în soluția de fitat de calciu se produce un precipitat albicios, dar acest fapt nu îi scade eficacitatea.

Fitatul de calciu atrage în complex și ionii de cupru, dar nu îi poate inactiva, de aceea cuprul rămâne distructiv în continuare. Fitatul de fier este solubil în apă și se poate îndepărta cu tratamente apoase ulterioare.

În sine tratamentul cu fitat de calciu nu stopează hidroliza acidă a celulozei, de aceea el trebuie urmat de o neutralizare. La un pH mai înalt de 9 cerneala ferogalică și hârtia se pot deteriora, de aceea nu este recomandată utilizarea soluțiilor mult prea bazice, precum soluțiile de hidroxid de calciu sau bicarbonat de magneziu. Cercetările au arătat că neutralizarea realizată cu soluțiile de bicarbonat de calciu a dat cel mai bun rezultat, întrucât pH-ul cernelii și a hârtiei nu depășește valoarea de 8,5. Din păcate formarea de compuși complecși și neutralizarea nu se pot realiza prin procese cu o singură etapă.

La curățirile umede ale documentelor scrise cu cerneală ferogalică, regula generală este că ori nu se aplică deloc curățiri umede ori se efectuează spălarea lor integrală. „Doar un mic tratament” le dăunează cel mai mult.

Creșterea umidității în document contribuie la migrația componentelor solubili în apă ai cernelii. Întrucât cele mai multe substanțe dăunătoare (ionii de fier (II) și acidul sulfuric) sunt invizibile, acest proces nu se poate observa, dar riscul declanșării unor reacții, precum hidroliza acidă și oxidarea, pe termen lung crește însemnat. De aceea să nu umezim niciodată documentul scris cu cerneală ferogalică, dacă nu îl supunem ulterior unei spălări temeinice, prin care se pot îndepărta compușii dăunători solubili în apă.

Coroziunea cernelii influențează și capacitatea de absorbție a apei/umectare a hârtiei. Zonele puternic brunificate de coroziune sunt hidrofobe: absorb greu apa. Zonele incolore sau doar puțin brunificate din jurul cernelii sunt de obicei hidrofile: se umezesc cu ușurime. Este foarte

posibil ca în urma umezirii în zonele hidrofobe (acidifiante) să se formeze fisuri, mai ales dacă hârtia este slab sau deloc înclieată. Un alt risc amenință hârtiile puternic înclieate, întrucât în timpul tratamentelor umede încliearea superficială se poate dizolva și cerneala poate dispărea. Acesta poate fi un risc important la aplicarea diferitelor tehnici de turnare a hârtiei.

Analize premergătoare tratamentului

1. Stabilirea gradului de degradare cu ochiul liber în lumină vizibilă și UV: Ce stadiu de coroziune a cernelii prezintă documentul?

2. Test microanalitic: există surplus de sulfat de fier (II) în cerneala respectivă (foto 8-9)?

Testul îl efectuăm cu benzile de testare Merck¹ îmbibate cu soluție de bipiridină 2,2', a căror culoare nu migrează. La acțiunea cu ionii de fier (II) substanța indicator din benzi formează complecși de o culoare de roșu intens.

Înainte de tratament picurăm apă distilată pe cerneală și după câteva secunde atingem picătura de apă cu banda de testare². Scuturăm surplusul de apă de pe bandă. Dacă sunt prezenți ioni de fier (II) apare culoarea roșie, care prin uscare se intensifică. Culoarea finală apare în aprox. 2-5 minute, după care o putem compara cu scala de pe tub, obținând astfel rezultatul. 0-500mg/l Fe²⁺ (0: alb, 3: roz deschis, 500: roșu intens).

După tratamentul cu fitat de calciu/bicarbonat de calciu, la verificarea rezultatelor picătura de apă distilată se absoarbe cu o hârtie sugativă și de aceasta se apasă banda de testare timp de 10 secunde. După uscarea completă a hârtiei sugativă se compară culoare acesteia cu scala de referință.

3. Testul de absorbție: în ce grad se umezește hârtia la picătura de apă distilată?

Din gradul de umeectare putem aprecia riscul de formare a fisurilor în urma tratamentelor umede, putem stabili gradul de înclieare și necesitatea de reînclieare.

4. Proba de solubilitate: cerneala este solubilă în apă, alcool și soluțiile de tratare?

5. Măsurarea pH-ului pe hârtie și pe suprafața cernelii.

¹ Merckoquant® 1.10004.0001 test pentru conținutul de fier. <http://www.merck-chemicals.hu/>, Sc. Merck Kft. H-1113 Budapesta, str. Bocsikai 134-136.

² În cazul hârtiilor neînclieate, cu putere de absoarbere mai mare, merită umezită banda de testare ca aceasta să se preseze ușor în stare umedă pe suprafața hârtiei, întrucât altfel apa distilată se absoarbe în hârtie și reacția va fi mai greu de observat.

Etapele tratamentului cu fitat de calciu

1. Pregătirea documentului: pregătirea unei suprafețe de susținere rigide.

Documentul umed este foarte sensibil la deteriorări cauzate de manipulare. În special zonele acidifiante sunt sensibile, fragile. Prin folosirea unei plăci de plexiglass ca suport se poate evita îndoirea documentului și se poate scădea riscul fisurării/ruperii acestor suprafețe și al pierderilor de fragmente. Documentul nu are voie să intre în contact direct cu suportul rigid, de aceea între ele se așază un material textil neșesut din poliester sau polipropilenă, precum Hollytex³ (Bondina, Vetex). Stratul de Hollytex se lipește de plexiglass cu bandă dublu-adezivă. Cu acest material auxiliar documentul se poate scoate oricând cu ușurință de pe suport.

2. Preumezire cu alcool

Testul de absorbție ne arată gradul în care hârtia absoarbe apa. Datorită tensiunii superficiale mari a apei, umezirea documentului afectat de coroziunea cernelii cauzează tensiune între zonele hidrofile și cele hidrofobe. Scade riscul degradărilor provocate de umeectarea neuniformă a hârtiei, dacă umezim în prealabil documentul cu alcool etilic sau alcool izopropilic. Acești alcooli au tensiunea superficială mai mică și sunt miscibili cu apa. Astfel, soluțiile apoase următoare vor pătrunde mai rapid și mai uniform hârtia.

Pulverizăm soluția (de etanol sau izopropanol, sau soluția de alcool și apă) pe document până când acesta se umezește în întregime.

3. Spălare în apă neionică sau de la robinet

Scopul tratării documentelor este de a îndepărta și/sau neutraliza compușii dăunători și produșii de îmbătrânire. Cei mai dăunători compuși, precum ionii de fier (II) sau de cupru (I), respectiv acidul sulfuric sunt invizibili, dar sunt solubili în apă. Aceștia pot fi îndepărtați într-o anumită măsură prin spălare.

Cea mai eficientă este apa distilată sau neionică. Utilizarea acestora poate fi riscantă, pentru că poate provoca migrarea cernelii sau poate dizolva compuși care ar trebui să rămână în hârtie (precum carbonatul de calciu). Pentru a evita acest lucru se recomandă folosirea apei de la robinet de calitate bună (care conține în sine unul sau mai multe tipuri de sare solubilizate) sau apa îmbogățită cu calciu (apa neionică cu conținut redus de carbonat de calciu). Adăugarea alcoolului ajută umidificarea uniformă a hârtiei și reduce riscul eventualei migrări a compușilor solubili în apă.

După preumezire să imersăm documentul în apă de robinet sau apă îmbogățită cu calciu. Prima baie să conțină puțin alcool.

Unele documente nu se pot imersa în întregime, pentru că sunt prea fragile sau pentru că s-au scris cu materiale

³ Hollytex, Bondina, Vetex: materiale neșesute din poliester 100%

de scris cu probabilitate mare de a fi solubile. În aceste cazuri se poate opta pentru plutirea documentului sau pentru utilizarea mesei cu vidare.

Apa trebuie schimbată în continuu, până când toți produșii de îmbătrânire vizibili sunt îndepărtați. Spălarea cu apă necesită timp, poate dura 30 de minute sau chiar mai mult. Dacă nu o efectuăm temeinic, pașii următori ale tratamentului nu vor putea fi destul de eficienți.

4. Baia cu fitat de calciu

Chiar și după spălarea temeinică cu apă hârtia conține ioni de fier (III) liberi care nu sunt solubili în apă și este necesară neutralizarea lor.

Complexul de fitat de calciu poate schimba ionii de calciu cu ioni de fier (II) și ioni de fier (III) formându-se un complex de fitat de fier de culoare albă. Atâta timp cât ionii de fier rămân în complex, nu pot cataliza oxidare. Durata băii cu fitat de calciu depinde de document. Pentru stabilirea eficienței tratamentului merită executat după 10 minute testul de ioni de fier. La documentul scos din baie atingem linia scrisului cu banda de testare, apoi presăm banda de testare de o hârtie sugativă. Eventuala apariție a culorii roșii semnalează prezența ionilor de fier (II) și presupune continuarea tratamentului până când testul de fier devine negativ.

Uneori testul de fier rămâne pozitiv și după o imersare îndelungată a documentului în baia de fitat de calciu. O explicație posibilă este consumarea substanței active din baie. În acest caz documentul trebuie imersat într-o baie nouă. Se poate întâmpla ca unele documente să conțină prea mulți ioni de fier (II) liberi. După 30 de minute baia trebuie întreruptă chiar și dacă rămâne o oarecare cantitate de ioni de fier. Testul de ioni de fier (II) este atât de sensibil, încât evidențiază chiar și prezența a 1 ppm de ioni de fier (II) cu o nuanță deschisă de purpurii.

5. Clătire cu apă pentru îndepărtarea surplusului de fitat de calciu

După tratamentul cu fitat, fitatul de calciu și fitatul de fier sunt prezenți concomitent în hârtie, care la uscare pot apărea pe suprafața hârtiei în forma unor cristale albe. Pentru evitarea eflorescenței cristalelor, documentul trebuie imersat în apă de robinet.

6. Baia de bicarbonat de calciu

De-a lungul tratamentelor apoase, majoritatea substanțelor acide s-a solubilizat și a fost îndepărtată. În scopul prevenirii unei viitoare hidrolize catalizate de acizi, acizii rămași trebuie neutralizați și trebuie să se formeze în hârtie un surplus de substanțe bazice. În acest scop, cea mai adecvată substanță este bicarbonatul de calciu, deoarece pH-ul soluției nu depășește pragul de siguranță cu valoarea de 8,5. Un pH mai înalt de acesta poate dăuna hârtiei și cernelii. Pentru neutralizare documentul trebuie imersat în baia de bicarbonat de calciu timp de 20-30 minute.

7. Uscare preliminară

O uscare scurtă înainte de reînclieiere. După scoaterea din baie, documentul se ridică de pe suportul de plexiglass împreună cu suportul textil din Hollytex. Peste document așternem un alt strat de Hollytex și îl uscăm puțin între straturi de pâslă sub o ușoară presare. La reînclieiere este mai bine ca documentul să fie puțin umed nu uscat.

Această operațiune se poate efectua și la masa de vidare și poate fi urmată imediat de înclieierea superficială.

8. Înclieierea superficială cu gelatină

Materialul de înclieiere formează o peliculă de protecție între hârtie și cerneala acidă. Documentele scrise cu cerneală ferogalică pe hârtie manuală adecvat înclieiată în general se păstrează și astăzi în stare bună, excepție fiind eventual cele cu înclieiere cu alaun.

De multe ori unul din motivele declanșării coroziunii cernelii este înclieierea neadecvată a hârtiei. Cu cât hârtia este mai slab înclieiată cu atât este mai expusă efectului dăunător al cernelii ferogalice.

În timpul diferitelor tratamente apoase, înclieierea originală se poate dizolva/îndepărta parțial, de aceea trebuie completată.

Reînclieierea hârtiei cu gelatină este recomandată din mai multe motive: protejează stratul de cerneală, consolidează mecanic hârtia, redându-i elasticitatea, în special în zonele deteriorate. Gelatina ajută efectul benefic pe termen lung al tratamentului cu fitat, încetinește procesul coroziunii cernelii. Are proprietatea de a forma legături cu anumite metale – printre care fierul și cuprul – acționând astfel ca un „buffer”, o soluție tampon de pH, scăzând efectul negativ al compușilor acizi asupra hârtiei. Influențează pozitiv îmbătrânirea hârtiei, prin echilibrarea oscilației umidității relative a aerului, stabilizând umiditatea hârtiei.

După deciderea feței hârtiei dinspre care se va realiza completarea, așezăm hârtia umedă pe o folie Melinex⁴ sau pe un strat de Hollytex cu fața respectivă în jos, iar fața opusă se înclieiază prin pulverizare sau cu o pensulă moale. După aceea așternem un nou strat de Melinex sau Hollytex asupra documentului, îl întoarcem, îndepărtăm straturile auxiliare de manevrare și înclieiem și această față.

9. Completare

La hârtiile deteriorate, slăbite, prin completarea lipsurilor și consolidarea fisurilor se poate preveni crearea unor noi decupări, lipsuri. Metoda propusă are avantajul că se poate efectua rapid și odată cu reînclieierea. Întrucât nu necesită aplicarea unui nou adeziv, tensionarea/suprasolicitația zonelor slăbite este minimă. Documentul proaspăt reînclieiat, în stare încă umedă se așează pe negatoscop cu acea față în sus pe care dorim să efectuăm completarea. Așezăm pete, respectiv fâșii de hârtie japoneză uscată, cu marginile rupte (nu tăiate) scămoșat asupra lacunelor. Hârtia japoneză

⁴ Melinex: folie (peliculă) de poliester

ză se lipește imediat de suprafața umedă. Dacă se dovedește a fi necesar, zona se poate umezi local cu gelatină.

10. Uscarea

Așezăm documentul completat între straturi de Hollytex uscate și curate și presăm ușor între pâsle.

Soluțiile necesare în cursul tratamentului

Acidul fitinic⁵ este miscibil cu apă, glicerină, alcool 96%, nu este solubil în solvenți neapoși, cu caracter chimic acid. Este un lichid gălbui, cu consistența asemănătoare unui sirop, în timpul depozitării, de-alungul anilor se închide la culoare.

Se poate achiziționa în soluții apoase de 40%, în doze de 250 ml. Sarea acestuia (fitatul de calciu) se prepară în laboratorul de restaurare.

Important! Sticla odată desfăcută se păstrează în frigider, astfel se poate utiliza timp îndelungat. Nimic nu se poate turna înapoi în ambalajul original!

Pentru prepararea a **1 litru soluție de calciu de fitat**⁶ sunt necesare: 2,88 g acid fitinic, 0,44 g carbonat de calciu, apă distilată, hidroxid de amoniu 3,2%.

Acidul fitinic măsurat se toarnă într-un vas Erlenmeyer de mărimea adecvată cantității de soluție de preparat, la acesta se adaugă încet CaCO₃. În acest proces se produce simultan bioxid de carbon. Doar atunci completăm la un litru soluția cu apă distilată, când nu mai observăm eliberare de gaze. Soluția are un pH în jur de 3-4, care este mult prea acid, de aceea reglează la 5,5-5,8 prin adăugarea de NH₄OH 3,2% urmărind caracterul chimic cu o bandă de testare cu scală fină. (Dacă adăugăm prea mult hidroxid de amoniu, soluția nu se mai poate întrebuița!) Soluția gata preparată este ușor opalic, se poate observa în ea puțină precipitare albă. Decantăm soluția și la tratament folosim doar partea clară.

Soluția de fitat de calciu astfel preparată este un mediu de cultură optim pentru microorganisme, de aceea se păstrează doar la frigider în flacon de plastic cel mult o săptămână, adăugând 5ml de alcool etilic. (flaconul trebuie etichetat!)

Materiale de bază	Volumul total al soluției de fitat de calciu	
	100 ml	1 litru
Acid fitinic (40%) densitate: 1,31 g/ml	0,4 g conținut de fitat 0,11%	4,1 g (3,1ml)
CaCO ₃	0,06 g	0,6 g
Apă distilată	soluția se completează la 100 ml	soluția se completează la 1 litru

Concentrația acidului fitinic	Cantitatea acidului fitinic	Cantitatea carbonatului de calciu	Apă distilată
40%	2,88 g	0,44 g	1 litru
50%	2,30 g	0,44 g	1 litru

La prepararea **1 litru soluție de bicarbonat de calciu** sunt necesare: 1,1 g CaCO₃ praf (1,65 g la 1,5 litru) și 1 litru apă minerală carbogazoasă fără ioni de fier și cupru.

Cantitatea măsurată din praful de carbonat de calciu o introducem într-un pahar de fierbere de 100 ml. Turnăm apă minerală într-un pahar de fierbere de 500 ml, apoi din aceasta adăugăm puțin la praful de carbonat de calciu și amestecăm bine cu o baghetă de sticlă. Turnăm înapoi acest amestec în flaconul de apă minerală și apoi amestecăm restul de carbonat de calciu adăugând încet apa turnată în paharul de fier. În final agităm bine amestecul și după etichetarea flaconului îl introducem în frigider peste noapte. Soluția decantată, clară este adecvată utilizării în tratament.

La prepararea **soluției 2% de gelatină** sunt necesare 10g de gelatină tip B, cu index Bloom de 180-220, de calitate „comestibilă” și 500ml apă distilată. La gelatina măsurată într-un pahar de fier se adaugă apa distilată, se amestecă bine și se lasă la înmuiat timp de 1 oră, apoi amestecând din când în când, solubilizăm la 40°C. Se poate încălzi la max. 60°C!

La reînclieire folosim soluția 0,5-1% a acesteia. Pe cât posibil, să preparăm doar cantitatea necesară, la frigider se poate păstra o perioadă scurtă.

Restaurarea filelor afectate de coroziunea cernelii ale Codicelui Apor

„Codicele Apor”

Codicele Apor este unul dintre cele mai vechi monumente lingvistice ale limbii maghiare. Denumirea a primit-o de la baronul Apor Péter, primul proprietar cunoscut al codicelui din Epoca Modernă. Codicele a fost copiat probabil la Buda, la sfârșitul sec. 15, sau începutul sec. 16. Codicele conține traducerea psalmilor 56-150 împreună cu imnurile și canticele. Psaltirea este copia celei mai vechi traduceri în limba maghiară păstrate a Bibliei. Codi-

⁵ Acid fitinic 40%, (Phytic acid solution, catalogue number: 80180, Fluka), <http://www.sigmaaldrich.com/hungary>

⁶ Cantități precizate de dna. Mikesy Pongrácné* în prezentarea sa cu titlul A tintamarás kezelésének újabb lehetőségei (Noi posibilități de tratare a coroziunii cernelurilor) La tratarea filelor Codicelui Apor am utilizat această soluție. *Birgit Reißland: Neue Restaurierungsmethoden für Tintenfraß mit wäßrigen Phytatlösungen (In: Tintenfraßschäden und ihre Behandlung/ hrsg. von Gerhard Banik und Hartmut Weber, Stuttgart: Kohlhammer, 1999. p 172). Calcium-Phytate Treatment Agent (pdf): The Iron Gall Ink Website www.irongallink.org

cele este un colligat: la psalmi s-au adăugat două texte mai scurte, „Trei ceremonii însemnate” – o listă a ocaziilor de rugăciune pentru membrii ordinului și pentru binefăcătorii acestuia, și dialogul patimilor Sfântului Anselm. În afara acestor trei opere, codicele mai conținea o lucrare, care probabil din cauza conținutului a fost îndepărtată. Din paginile tăiate s-au păstrat doar niște frânturi. Volumul a aparținut și a fost folosit de către călugărițele ordinului de Premontre, legătura a fost în stil renescentist de la Buda, care s-a realizat la mănăstirea dominicană.

Astăzi „Codicele Apor” este în proprietatea Muzeului Național Secuiesc de la Sfântu Gheorghe, sub cota: A.1330. Codicele a suferit mai multe deteriorări datorate vechimii acesteia, uzajului și ciuntuirii (foto 10).

Aceste degradări însă nu periclita păstrarea volumului. În schimb, cernelurile de calitate diferite folosite la scriere au condus la distrugerea lentă a acestuia, desprinderile și activitatea chimică a cernelurilor distrugea hârtia. Desprinderea cernelii și distrugerea scrisului au fost menționate deja și de către Szabó Dénes în 1942, în volumul facsimil editat de acesta. Gradul avansării acestor degradări este surprins și în fotografii. În muzeu, codicele a primit o protecție sporită, această protecție salvând filele de la o distrugere impresionantă, dar procesele dăunătoare nu au încetat, au rămas doar ascunse, de aceea la cea mai mică manevrare a codicelui s-au desprins fragmente noi în tot mai multe locuri (foto 11). S-a dovedit necesară intervenirea prin restaurare pentru a putea salva codicele.

După mai multe încercări, restaurarea volumului a putut fi realizată printr-un proiect comun al Bibliotecii Naționale a Ungariei Széchényi, Muzeul Național Secuiesc și Biblioteca Națională a României. Restaurarea s-a realizat la Biblioteca Națională a Ungariei, cu sprijinul Institutului Balassi cu ocazia expoziției cu titlul „Látjátok felem...” („Priviți fraților...”), organizate în cadrul Anului Limbii Maghiare, în care au fost prezentate monumentele lingvistice maghiare de la începuturi până la începutul sec. 16. În studiul de față din procesul restaurării prezentăm doar acele etape care tratează degradările cernelii și efectele dăunătoare ale acesteia, precum și completările filelor afectate de coroziunea cernelii⁷.

Starea filelor scrise

La scrierea volumului s-au folosit cerneluri de mai multe feluri, de calitate diferite, din preparări separate, pentru accentuare vopsele de culoare roșu și verde. Cernela de diverse tipuri a cauzat degradări de grade diferite. Însă, repetatele contacte cu apa pe care le-a suferit volumul, nu au catalizat doar efectul distructiv al cernelurilor, ci în paralel au contribuit și la un alt tip de degradare. Pe filele umezite în urma infiltrărilor, acestea

rămânând umede timp îndelungat, s-au dezvoltat colonii de fungi. Efectul negativ al acestora pe lângă colorarea hârtiei și distrugerea structurii acesteia la marginea filelor, s-a arătat și în descompunerea liantului cernelurilor, dar și reacțiile coroziunii cernelii au putut provoca pulverulența acesteia. Aceasta din urmă este susținută și de faptul că în zonele, unde nu a avut loc coroziunea cernelii, acolo nici pulverulența ei nu era prezentă. Iar în zonele afectate atât de acidifiere cât și de atacul fungic, pulverulența cernelurilor a fost mai accentuată (foto 12-13). Din cercetări cunoaștem faptul că conținutul acid al cernelii provoacă mai întâi descompunerea gumei arabice, ca liant cu molecule mai mici, și abia după aceasta atacă hârtia. Cernelurile care și-au pierdut astfel liantul se pulverizează și cad de pe suprafața scrisă, lăsând pe hârtie doar o urmă pălită. Particulele desprinse ale cernelii au colorat hârtia în jurul literelor, astfel scăzând și mai mult contrastul scrisului. De aceea în timpul restaurării pe lângă stoparea corodării o sarcină urgentă a fost și stoparea desprinderii particulelor de cerneală.

În codice s-au putut observa toate stadiile coroziunii cernelii, dar unele fragmente de text nu au fost afectate deloc. Prima și cea mai voluminoasă parte, cea a psalmilor și canticelor, a fost distrus în grad diferit de coroziune, dar ultimele două colligate nu au fost afectate. Deteriorarea filelor a fost influențată și de tipul scrierii, acesta fiind scrierea ”bastardă”, întrucât la acest tip de scriere trunchiurile literelor constau din linii groase, astfel cerneala fiind aplicată în benzi late, coroziunea ei putând acționa pe suprafețe de hârtie relativ mari.

Tratarea filelor acidificate și măsurătorile premergătoare au putut fi efectuate după descoaserea blocului de carte. Pe baza probelor de solubilitate nici cernelurile și nici suprafețele pictate nu necesitau fixare înainte de spălare. Continuarea desprinderii particulelor de cerneală în timpul tratamentelor a putut fi evitată prin manevrare atentă, prin evitarea frecării suprafețelor. Fixarea cernelii ar fi îngreunat curățirea filelor, ar fi redus eficacitatea soluțiilor împotriva acidifierii, de aceea presupunem că printr-o aplicare ulterioară am obținut rezultate mai bune. Pe blocul desfăcut pe coli, Koppán Orsolya a făcut măsurători de pH și de evidențiere a prezenței ionilor liberi de fier pe file cu stare de conservare diferită. Rezultatele obținute ne-au oferit o imagine despre starea hârtiei pe zonele scrise și pe cele nescrise, respectiv ele au confirmat diferențele vizibile și cu ochiul liber dintre zonele afectate în grad diferit de coroziunea cernelii. În zonele cu coroziune foarte avansată testul pentru prezența fierului a arătat valori foarte înalte. Tratamentele au fost efectuate luând în considerare aceste rezultate. Soluțiile de tratament au fost preparate tot de Koppán Orsolya.

Spălarea filelor și tratamentul cu fitat

Conform planului, și completarea lacunelor s-ar fi realizat printr-o tehnică umedă, prin turnare de pastă de hârtie, de aceea și reînclieirea și-ar fi avut rostul aplicată

⁷ Tóth Zsuzsanna – Koppán Orsolya – Papp Judit – ÉRDI Marianne: Restoration of a Unique Hungarian Medieval Codex Based on Results of Recent International Research and on a New Restoration Technique. In.: New Approaches to Book and Paper Conservation-Restoration, Verlag Berger Horn, Wien, 2011. pp. 331-356.

Tabelul 1. Buletin de analiză. Valorile pH și concentrațiile de Fe²⁺ a filelor Codicelui Apor înainte și după tratament cu fitat-calcium/bicarbonat de calciu

Documentul investigat:	Caracterul chimic al hârtiei		Caracterul chimic al cernelii		testul Fe ²⁺ *	
	Înainte de tratament pH	După tratament pH	Înainte de tratament pH	După tratament pH	Înainte de tratament	După tratament
T20	5,46	6,91				
(fragmentar) pe marginea interioară pe haloul de apă	5,58	6,97	-	-	-	-
pag. 3.	6,05	6,84	5,58 rândul 3.: 'setek'	6,86	3	0-3
pag. 13.	6,27	6,3 7,32 (la cap)	4,15 rândul 4.: 'mu'	6,74	100-250 !	0-3
pag. 25.	6,03	7,1	3,66 rândul 3.: 'oda'	6,64	500 !	0-3
pag. 33. marginea filei cu halou de apă	5,87 6,17	6,77	3,5 rândul 3.: 'te most'	6,29	500 !	0-3
pag. 43.	6,04	6,8	3,73 rândul 3.: 'pokolhoz'	6,87	100-250	0-3
pag. 61.	6,1	6,41	4,09 rândul 2.: 'nemzetekbe'	6,43	50	0-3
pag. 69.	6,14	6,9	4,36 (pată brună)	6,7	10-25	10 (?) (analizat de 3 ori!)
pag. 81.	5,83	6,87	4,6 rândul 4.: 'elvitessenek'	6,9	0-3	10 (?) (analizat de 2 ori!)
pag. 97.	5,93	6,71	a) 3,69 (pe pata brună) rândul 4.: 'te'	6,36	100-250	3
			b) 4,61 (zona deschisă la culoare)	6,3	3-10	0-3
pag. 99.	5,64	6,27	rândul 6.: 'beszedimet'	6,04	3-10	0-3
pag. 105.	6,24	6,47	4,5 rândul 5.: 'vigassaggal'	6,45	25-50	0-3
			a) 3,63 rândul 4.: 'neved'	6,5	100	0-3
pag. 109.	6,18	6,6	b) 3,8 rândul 6.: 'nepet'	6,2	100	0-3
pag. 123.	6,15	6,61	3,81 rândul 5.: 'kezedet'	6,75	50	0-3
pag. 139.	6,05	6,69	3,86 rândul 3.: 'lelkek'	6,59	(0-3)	(0-3)
pag. 145.	6,24	6,55	5,7 rândul 3.: 'mynden'	6,95	1	1
			a) 5,74 rândul 4.: 'fel'	7,03	(0-3)	(0-3)
pag. 149.	6,01	6,46	b) 5,28 acelaș: cerneală scursă	6,67	1	1
pag. 163.	6,04	7,15	6,05 rândul 3.: 'fejedelemason'	7,14	(0-3)	0-3
pag. 185. (ultima)	5,25	6,61	5,22 rândul 2.: 'Isten'	6,37	1	1
			5,07 rândul 2.: 'oly'		(0-3)	0-3
					2	

după turnare. În caz ideal, tratarea acidifierii și turnarea de pastă se pot realiza într-o singură etapă, cu o singură umezire și uscare, ceea ce este important în privința cruțării hârtiei, astfel ea fiind expusă o singură dată la întinderea și contractarea cauzată de schimbarea umidității. În acest caz, tratamentul umed s-a dovedit a fi necesar în două etape, din două motive chiar și asumând riscurile implicate. Unul dintre motivele cele mai importante a fost faptul că în scopul cercetării ulterioare filele spălate și încă necompletate au fost digitizate. Celălalt motiv a fost că pentru efectuarea turnării hârtiei trebuia cunoscută nuanța hârtiei originale după curățire, pentru a putea prepara pasta de hârtie de culoare adecvată. Filele chiar și după curățirile temeinice și pălirea petelor prezintă nuanțări accentuate chiar și pe aceeași filă. Cu tehnica turnării de pastă se pot întregii lacunele cu fibre de culoare adusă în ton cu nuanțele locale ale hârtiei. Prin aplicarea locală a pastelor de culoare diferită se obține un aspect mai unitar decât printr-o nuanță intermediară, întrucât aceasta ar fi apărut ca pată deranjantă atât în zonele mai deschise cât și în cele mai închise. La lipsurile zonelor cu scris s-a preparat o pastă din fibre mai scurte, într-un ton mai închis, apropiat de cel al cernelii, dar turnarea, chiar și după încercarea mai multor tehnici, a acoperit suprafețe mult prea mari din text și a avut aspect pătat (foto 17). De aceea, după îndepărtarea completărilor turnate în zonele cu scris acidifiat, a trebuit să se găsească o metodă mai bună pentru completare.

Deasemenea după mai multe încercări, o metodă specială de completare manuală a dat cel mai frumos rezultat, însă aceasta a fost deosebit de migăloasă. Păstrarea aspectului scrisului a fost foarte important având în vedere caracterul de monument lingvistic al codicelui, astfel în acest caz timpul acordat completării a avut un loc secundar. Cunoscând rezultatele probelor, după digitizare, completarea filelor s-a realizat în două etape. Într-o primă etapă s-au completat deteriorările de la margini și lacunele mai mari, prin turnare manuală la masa de vidare (foto 18).

După aceasta, încă pe masa de vidare, întreaga suprafață a filelor a fost reînclieată cu o soluție slabă de gelatină. Apoi filele așezate împreună cu site au fost așezate pe hârtii sugativă, astfel ele s-au uscat repede. Sugativarea lor a fost necesară pentru că petele turnate au avut un conținut de apă mult mai ridicat decât însăși filele de hârtie, și sugativarea a ajutat la reducerea acestor diferențe, uscarea filelor fiind mai uniformă. Turnarea a trebuit să se realizeze fără activarea vidării, întrucât la probele realizate cu vid s-au rupt mici fragmente din scrisul acidifiat, în timp ce fără vid astfel de probleme nu s-au ivit. De aceea filele au fost lăsate pe sitele serigrafice pentru câteva minute, scurgerea apei fiind lăsată doar pe seama gravitației.

După uscare, scoase de pe sită, filele umezite au fost presate mai întâi între straturi de pâslă, apoi între straturi de Bondina și hârtie sugativă. Drept testare, o filă a fost presată direct după turnare împreună cu sita, dar și în acest caz s-au pierdut mici fragmente, în timp ce în cazul uscării la aer și reumidificării, acest lucru nu s-a întâmplat.

Filele au fost completate la negatoscop, deoarece fisurile zonelor scrise și lacunele foarte mici nu au putut fi văzute decât în contra-lumină sau la mișcare. Acest fapt a îngreunat completarea, întrucât în contra-lumină și culorile s-au modificat.

Deoarece acidifierea a afectat aproape exclusiv doar zonele scrise, culoarea hârtiei de completare a trebuit potrivită la culoarea cernelurilor (foto 19). Din hârtia de completat subțire, turnată în acest scop, s-au rupt mici "scame" de dimensiunea semințelor de mac, cu marginile scâmoșate, din care alegând cele de nuanță și formă adecvată s-au putut completa lipsurile, producând diferențe vizuale minime (foto 20). Având în vedere dimensiunile lacunelor și ale peticelor de hârtie, completarea s-a realizat cu ajutorul a două pensule. După aplicarea unui strat subțire de metal-celuloză cu una din pensule, cu cealaltă pensulă umezită s-a așezat la locul potrivit "scama" aleasă (foto 21). După completarea lipsurilor și a fisurilor, filele au fost netezite prin presare între straturi de Bondina și hârtii de filtru umezite (foto 22-24). Deși desprinderea pulverulentă a cernelii a fost redusă prin reîncliearea cu soluția de gelatină, ea nu a fost stopată în întregime. De aceea filele au fost fixate prin pensulare cu o soluție 3% de Klucel M⁸ în alcool. După acestea a urmat recoaserea blocului de carte și restaurarea legăturii (foto 25-28).

BIBLIOGRAFIE

- BOTTI, Lorena - MANTOVANI, Orietta – RUGGIERO, Daniele: Calcium Phytate in the Treatment of Corrosion Caused by Iron Gall Inks: Effects on Paper. In: Restaurator, 2005. Vol. 26. No. 1. pp. 44-62.
- HUHSMANN, Enke – HÄHNER, Ulrike: Work standard for the treatment of 18th and 19th century iron gall ink documents with calcium phytate and calcium hydrogen carbonate. In: Restaurator, 2008. Vol. 29. No. 4. pp. 274-318.
- KASTALY, Beatrix: Ragasztóanyagok a könyvkötésben, a könyv- és papírrestaurálásban (Adezivi în legătoria de carte și în restaurarea de hârtie și carte). Manualele cursului de formare pentru restauratori de carte, Biblioteca Națională a Ungariei – Széchényi, Budapesta, 1991. pp. 19-20.
- KOLBE, Gesa: Gelatin in historical Production and as Inhibiting Agent for Iron-Gall-Ink Corrosion on paper. In: Restaurator, 2004. Vol. 25. No. 1 pp. 26-39.
- MIKESY, Pongrácné: A tintamarás kezelésének újabb lehetőségei. (Noile posibilități de tratare a coroziunii cernelurilor) (Prezentare din data de 9 dec. 2002 la Sesiunea de comunicări științifice organizate de către Biblioteca Națională a Ungariei - Széchényi)

⁸ Klucel M (hidroxi-propil-celuloză). Diferitele litere după denumirea de Klucel semnaleză diferite grade de polimerizare. Klucel M se pretează cel mai bine la fixarea de suport a suprafețelor pictate prezentând cracluri și desprinderi.

- NEEVEL, J. G. – MENSCH, C. T. J.: A vas és a kénsav viselkedése a vas-gallusz tintamarás során (Comportamentul fierului și a acidului sulfuric în cursul procesului de corodare a cernelurilor ferogalice). In: ICOM Committee for Conservation, 1999. Vol II. pp. 528-533. Traducere în limba maghiară: Orosz Katalin
The Iron Gall Ink Website: <http://www.ironlink.org/>
OROSZ, Katalin: Vas és réztartalmú tinták, festékek készítése, az általuk okozott tintamarás /festékmarás folyamata, és a stabilizálás lehetőségei. (Prepararea cernelurilor și vopselelor cu conținut de fier și cupru, procesul de corodare a acestora și posibilitățile de stabilizare) (Manuscris, 2009)
TÓTH, Zsuzsanna – KOPPÁN, Orsolya – PAPP, Judit – ÉRDI, Marianne: Restoration of a Unique Hungarian Medieval Codex Based on Results of Recent International Research and on a New Restoration Technique. In: New Approaches to Book and Paper Conservation-Restoration, Verlag Berger Horn, Wien, 2011. pp. 331-356.
TÓTH, Zsuzsanna: Az Apor-kódex restaurálása (Restaurarea Codicelui Apor) (2009-2010). In: Acta Siculica, Sepsiszentgyörgy, 2011. pp. 33-72. Documentația se poate citi integral: <http://www.szm.ro>

Orsolya Koppán

Artist restaurator piele și hârtie
Restaurator carte-hârtie
Biblioteca Națională a Ungariei - Széchényi
1014 Budapesta, Piața Szent György 4-5-6
Telefon: +36-1-4878611
E-mail: koppa@oszk.hu

Zsuzsanna Tóth

Artist restaurator lemn și mobilier
Restaurator carte-hârtie
Biblioteca Națională a Ungariei - Széchényi
1014 Budapesta, Piața Szent György 4-5-6.
Telefon: +36-1-22-43-700/321
E-mail: toth.zsuzsanna@oszk.hu

TITLURILE FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Acidifierea cernelii – stadiul 1. (Bibl. Naț. Ung., Fol.Lat.2039).
Foto 2. Acidifierea cernelii – stadiul 2. (Fol. Lat. 2039, folio 2., recto).
Foto 3. Acidifierea cernelii – stadiul 2. (Fol. Lat. 2039, folio 2., verso).
Foto 4. Acidifierea cernelii – stadiul 2. (Fol. Lat. 2039).
Foto 5. Acidifierea cernelii – stadiul 3. (Codicelul Apor).
Foto 6. Acidifierea cernelii – stadiul 4. (Fol. Lat. 2039).
Foto 7. Acidifierea cernelii – stadiul 4. (Codicelul Apor).
Foto 8. Testul pentru ioni de fier (Merck®).
Foto 9. Rezultatele testului pentru ioni de fier înainte și după tratament (Codicelul Apor, folio 33.).
Foto 10. Volumul ciuntit.
Foto 11. Datorită efectului acidifierii, coala de hârtie s-a desprins de-a lungul scrisului.
Foto 12. Cerneală pulverulentă din cauza atacului fungic.
Foto 13. Cerneală pulverulentă din cauza acidifierii cernelii.
Foto 14. În cursul spălărilor, filele cu atac fungic au absorbit apa neuniform.
Foto 15. După spălare halourile de apă au pălit. În imagine se pot vedea file învecinate din volum.
Foto 16. Tratamentul cu fitat al colii: baia de bicarbonat de calciu.
Foto 17. Turnarea de pastă manuală a acoperit suprafețe prea mari din scris.
Foto 18. Completarea colțului prin turnare de pastă manuală.
Foto 19. Hârtie de completat turnată și colorată pentru întregirea suprafețelor scrise.
Foto 20. „Scamele” de hârtie folosite la completare, datorită dimensiunii lor reduse, ele au putut fi manevrate doar cu pensula.
Foto 21. Completarea hârtiei afectate de acidifierea cernelii.
Foto 22. Suprafața scrisă, înainte și după completare.
Foto 23. Suprafața scrisă, înainte și după completare.
Foto 24. Filă ruptă și decupată, după completare.
Foto 25. Volumul înainte de restaurare.
Foto 26. Volumul restaurat.
Foto 27. Volumul restaurat, detaliu.
Foto 28. Volumul restaurat, detaliu.

Traducere: Krisztina Márton