

# Posibilități de aplicare a gelurilor în restaurarea hârtiei și pielii

Katalin Orosz – Zsuzsanna Várhegyi

Curățarea cu solvenți, îndepărtarea depunerilor, a adezivilor, a peliculelor printr-un tratament apos sau cu solvent organic este o procedură de restaurare frecvent folosită, care reprezintă totodată și un risc semnificativ. În ultimele decenii au fost realizate o serie de studii cu scopul de a elabora metode blânde, respectiv pentru a examina eficacitatea tratamentelor. În conformitate cu principiile „chimiei verzi”, se dorește, pe de o parte, utilizarea unor solvenți mai puțin periculoși atât pentru mediu, cât și pentru persoana care efectuează tratamentul, pe de altă parte, se vizează reducerea cantităților de substanțe chimice utilizate. Astfel, atenția a fost direcționată către utilizarea gelurilor în procesele de restaurare. Cea mai mare parte a experienței în acest domeniu a fost acumulată în restaurarea picturilor, domeniu care dispune deja de o vastă literatură de specialitate pe această temă. În domeniul restaurării hârtiei și a pielii informațiile publicate cu privire la utilizarea gelurilor sunt relativ puține. În ceea ce urmează autorii prezentei comunicări își publică propriile experiențe în domeniu, completate de date relevante din literatura de specialitate disponibilă.

## Proprietățile generale ale hidrogelurilor

Gelurile sunt dispersii coloidale cu vâscozitate ridicată în care interacțiunea dintre particulele coloidale (polimeri, macromolecule) este suficient de mare pentru ca dispersia să adopte o formă fizică mai mult sau mai puțin solidă. Gelurile formează o tranziție între starea solidă și cea lichidă.<sup>1</sup> În funcție de natura forțelor de interacțiune între particule, gelurile se clasifică în geluri fizice și geluri chimice. În gelurile fizice – precum gelatina, gellanul și agarul – macromoleculele sunt ținute laolaltă prin forțe secundare, de natură fizică (de exemplu, forțele van der Waals, legăturile de hidrogen), fenomen potențat și de încălcirea lanțurilor lungi ale moleculelor. Gelurile fizice se prepară de obicei din soluția de polimer, prin răcire – temperatura critică de gelificare fiind temperatura la care soluția trece în stare de gel tridimensională.<sup>2</sup>

În gelurile chimice, particulele sunt unite prin legături chimice puternice, formând o rețea tridimensională, ca și în cazul Carbopol-ului folosit în curățarea picturilor.<sup>3</sup> Gelurile chimice sunt preparate din monomerul lor, prin polimerizare, în una sau două etape, sau prin combinarea a două rețele tridimensionale (geluri de interpenetrație, IPN), un exemplu fiind materialul numit Nanorestore. Astfel, gelurile sunt formate dintr-o fază solidă și una lichidă. În cazul în care lichidul este apă, gelul se numește hidrogel, iar dacă lichidul este un solvent organic, gelul este numit organogel.<sup>4</sup> Conform compoziției lor chimice, gelurile folosite de restauratori pot fi glucide (numite și zaharide sau carbohidrați, n.t., de exemplu, gellan, agar, xantan<sup>5</sup>), derivați de celuloză (metilceluloză, carboximetilceluloză, etilhidroxietilceluloză), polimeri sintetici (alcool polivinilic, polivinilpirolidonă etc.) și silicați (de exemplu, silicatul de litiu și magneziu). Pe baza consistenței lor, distingem geluri rigide poroase și geluri vâscoase. Gelurile rigide (agar, gellan) pot fi tăiate și își păstrează forma; gelurile vâscoase curg greu, unele fiind tixotropice.<sup>6</sup>

Derivații de celuloză au fost folosiți de mult timp de către restauratorii de hârtie, ca și comprese locale, de exemplu, pentru înmuierea adezivului, profitând de faptul că o dispersie densă (asemănătoare unei paste) încetinește absorbția solventului în hârtie, astfel încât umezirea hârtiei poate fi controlată. Cu toate acestea, dezavantajul gelurilor vâscoase constă în faptul că acestea rămân în golurile suprafeței materialelor poroase, putând fi îndepărtate numai cu un solvent. În practică, acest lucru înseamnă că după o astfel de compresă de gel, suportul de hârtie trebuie supus unui tratament umed sau cu un solvent. Pe de altă parte, conform cercetărilor, gelurile rigide pot fi complet eliminate de pe suprafața tratată, astfel încât utilizarea lor este mai avantajoasă în cazul obiectelor din hârtie, sensibile la tratamentele umede. În curățarea materialelor poroase, se utilizează cel mai des agarul și gellanul; în continuare vom oferi o prezentare detaliată a acestora.

<sup>1</sup> Termenul sol (soluție coloidală) și gel se referă la cele două extreme ale concentrației coloidale: solurile sunt concentrații foarte mici de coloizi și proprietățile lor sunt foarte apropiate de cele ale lichidelor, gelurile sunt foarte concentrate, solide și nu curg.

<sup>2</sup> Csetneki 2006. pp. 3-5.

<sup>3</sup> Carbopolul este un polimer chimic de carboxivinil format din polimerizarea și reticularea acizilor acrilici.

<sup>4</sup> Csetneki 2006. pp. 6-7.

<sup>5</sup> Xanthan este un excipient în produsele alimentare și cosmetice (E 415).

<sup>6</sup> Tixotropia este o proprietate a gelului, conform căreia structura solidă care se formează pe parcursul unei perioade de repaus mai lungi sau mai scurte, se dezintegrează sub acțiune mecanică (de exemplu, tăiere, amestecare rapidă), devine lichidă și apoi se reconstruiește în repaus.

## Gelul agar<sup>7</sup>

Agarul este o substanță care se găsește în pereții celulari ai speciilor aparținând familiei de alge marine *Agarophytes*, componentele ei principale fiind două glucide, agaropectină și agaroză. În starea lor naturală, se găsesc în peretele celular într-un raport de masă de aproximativ 1:2 = agaropectină:agaroză, care variază ușor de la specie la specie. Dintre cele două componente ale agarului brut, agaroză este fracția care se gelifică; după prelucrare, ea este teoretic complet pură și neutră, insolubilă în apă la temperatura camerei. Gelul agar disponibil comercial este, de obicei, parțial rafinat, deci conține și agaropectină.<sup>8</sup> Datorită grupărilor ionizabile din structura agaropectinei aceasta generează sarcini negative în soluție apoasă și este ușor acidă. Se poate obține un gel chiar și dintr-o dispersie cu concentrație foarte mică (1%); gelul astfel obținut se solidifică formând un bloc rigid și ușor opac. Pentru prepararea gelului, pulberea se amestecă cu apă rece, apoi se încălzește la o temperatură de peste 85 °C (cel mai simplu, într-un cuptor cu microunde, la o treaptă medie de încălzire, scoțând și amestecând în mod repetat); amestecul se toarnă și se lasă să se răcească. Punctul de gelificare (temperatura la care gelul începe să se solidifice) depinde de raportul dintre cele două componente, fiind de obicei între 32-45 °C. Rezistența gelului este determinată de pH, de concentrația de agar, precum și de glucidele și ionii adăugați. Agarul este un gel termoreversibil, ceea ce înseamnă că materialul solidificat trece în stare lichidă la încălzire, iar dacă lichidul se răcește, materialul se solidifică din nou, proprietățile solidului rămânând neschimbate. Scăderea pH-ului (sub aproximativ 5) distruge structura gelului, precum și temperaturile constant ridicate; acesta rămâne stabil în medii ușor alcaline. Gelul este utilizat pentru tratarea artefactelor la concentrații între 2-6%. Pe măsură ce concentrația de agar crește, diametrul porilor în gel scade, încetinind astfel eliberarea de solvent a materialului. Poate fi amestecat într-un anumit procent cu solvenți miscibili cu apă, de exemplu, cu alcool etilic, acetonă, etilenglicol, propilenglicol.

## Gelul gellan<sup>9</sup>

Gelul gellan este o polizaharidă cu greutate moleculară mare, solubilă în apă, produs de bacteria *Sphingomonas-lodea* prin fermentare. Este utilizat în special în industria alimentară ca agent stabilizant, emulsionant, de îngroșare și gelifiant.<sup>10</sup> În lanțurile sale liniare se repetă urmă-

toarele patru unități de monozaharide: β-D-glucoză, acid β-D-glucuronic, β-D-glucoză, β-L-ramnoză. În forma sa naturală, de prima unitate de β-D-glucoză se pot lega două grupări: acetat și glicerat. Aceste grupări (așa-numitele grupări acil) au un efect puternic asupra proprietăților gelului. Gelul cu un număr mare de grupări acil (HAGG) este moale, flexibil și opac, în timp ce gelul cu un număr mic de grupări acil (LAGG) este rigid, inflexibil, fragil, dar translucid.<sup>11</sup> Gelul Gellan se prepară în același mod ca și gelul agar. După dizolvarea pulberii dispersia trebuie încălzită la 85-95 °C, după care se toarnă și se solidifică pe parcursul răcirii. Punctul de gelificare este cuprins între 80 °C și temperatura camerei, în funcție de compoziție.<sup>12</sup> Gelul rezultat nu este termoreversibil. Gellanul formează un gel mai moale sau mai dur în funcție de conținutul său de ioni de Ca și Mg, dar în orice caz, rezultatul este un gel rigid și translucid, care se poate tăia. Similar cu gelul agar, gelul gellan este utilizat la concentrații între 2-6%, eliberarea de solvent scade odată cu creșterea concentrației. Rezistența sa la solvenți este slabă, de fapt funcționează adecvat doar cu apă; în același timp, își păstrează structura de gel atât într-un mediu ușor acid, cât și unul slab alcalin (*foto 1*).

## Rolul hidrogelurilor în restaurare și mecanismul lor de acțiune

Gelurile sunt utilizate în principal în scopul curățării (dizolvarea și îndepărtarea depunerilor și a produselor de degradare), pentru a înmuia și elimina adezivi și pelicule, precum și pentru a aplica agenți de tratament. Scopul fiecărui proces menționat este acela de a introduce un solvent în materialul tratat și apoi de a elimina produsele dizolvate de acesta. Pătrunderea solvenților și dizolvarea substanțelor care urmează a fi eliminate sunt determinate de structura poroasă a hârtiei și a pielii, respectiv de proprietățile chimice coloidale ale acestora; de asemenea, de anumite procese fizice (osmoză, presiune capilară, gravitație), de dimensiunea și polaritatea moleculelor implicate, precum și de anumiți parametri de mediu (pH, temperatură, umiditatea aerului). Pentru a înțelege procesele chimice coloidale complexe, merită să aprofundăm mecanismul de acțiune a gelurilor, precum și structura și absorbția de apă ale hârtiei și pielii.

Gelurile solide apoase sau cu solvenți joacă un rol nu numai în îngroșarea solventului și astfel în încetinirea și localizarea pătrunderii acestuia în materialul poros, ci și în mecanismul procesului de curățare. Teoretic, au loc două procese diferite: difuzia ionică și osmoza<sup>13</sup> care

<sup>7</sup> Wolbers 2017. pp. 381-382.

<sup>8</sup> Este utilizat pe scară largă în industria alimentară ca agent de îngroșare și ca aditiv pentru sporirea consistenței, se poate procura sub formă de pulbere (E 406).

<sup>9</sup> Wolbers 2017. p. 386.

<sup>10</sup> Gelul gellan a fost folosit pentru prima dată în industria alimentară din Japonia în 1988. Astăzi, este utilizat și de industria cosmetică și farmaceutică din întreaga lume și este considerat o substanță non-toxică; este disponibil sub formă de pulbere (E 418).

<sup>11</sup> HAGG: high acil gellan gel, LAGG: low acil gellan gel. Maitland 2020. p. 5.

<sup>12</sup> În prezența ionilor de Ca și Mg, structura gelului este modificată, gelificarea are loc la o temperatură mai scăzută, astfel încât utilizarea apei de la robinet poate fi avantajoasă. Nickerson și colab. 2003. pp. 577-583.

<sup>13</sup> Osmoză: soluție de concentrare inegală, separată de două membrane semipermeabile sau, în cazul unui solvent și a unei soluții, difuzia mo-

se bazează pe gradientul (diferența) concentrației ionice dintre cele două materiale. Dacă se aplică un gel apos pe o suprafață poroasă, apa difuzează (curge) din gel în materialul care urmează a fi curățat, iar ionii și moleculele polare din material migrează în gel. Astfel, începe un proces de echilibrare a concentrației ionilor între gelul apos și suprafața umedă. Fenomenul osmozei apare atunci când o membrană semipermeabilă separă soluțiile cu diferite concentrații de ioni; fără aceasta se produce doar difuzarea apei și a ionilor. Această membrană poate fi o peliculă subțire de natură organică, situată între gelul apos și materialul umed al artefactului (de exemplu, o depunere grasă pe suprafața obiectului).<sup>14</sup> Cremonesi și colaboratorii au demonstrat prin experimente-model că gelatina, albumina, cazeina, gumele vegetale polizaharidice și celuloza se comportă, de asemenea, ca membrane semipermeabile și chiar gelul în sine are astfel de proprietăți.<sup>15</sup> Astfel, componentele bunurilor culturale din hârtie și pe bază de colagen, adevizii din componența și de pe suprafața acestora, lianții, precum și gelul în sine, pot facilita difuziunea ionilor prin osmoză în prezența apei. Procesul de curățare este influențat și de presiunea capilară din materialele poroase, responsabilă de absorbția spontană a lichidelor; această presiune apare la interfața dintre hârtie sau piele, respectiv apa și aerul care intră în contact cu acestea. Măsura presiunii capilare depinde de umectabilitatea materialului. Astfel, dizolvarea impurităților solubile în apă din materiale poroase este un proces destul de complex, influențat de mulți factori, dintre care concentrația ionică și polaritatea gelului precum și cea a artefactului joacă un rol major. Conținutul ionic al gelului și, prin urmare, efectul său de curățare poate fi mărit prin adăugarea sărurilor, respectiv a electroliților, ceea ce este o practică obișnuită în tratamentul umed al hârtiei.<sup>16</sup>

### Proprietățile chimice coloidale și umectabilitatea hârtiei

Absorbția de apă a hârtiei este influențată de tipul, poziția și procesarea fibrei de hârtie, de structura foii (orientarea fibrelor), de substanțele auxiliare (materiale de umplutură și de încheiere) și de metoda și măsura tratamentelor de suprafață (de exemplu netezire). Apa (precum și alți solvenți) pătrunde în hârtie prin macro- și microstructurile acestuia. Fibrele de celuloză sunt particule cu o formă aproape cilindrică, lungi de câțiva milimetri, cu un perete stratificat. În straturile peretelui fibrei sunt localizate lanțurile de celuloză structurate în microfibri-

le, care au compoziție și orientare diferită, precum și alte materiale însoțitoare, cum ar fi poliozele (hemiceluloză<sup>17</sup>), ceara, rășinile, pectina și lignina. Celuloza și hemiceluloza sunt polare și hidrofile datorită prezenței unui număr mare de grupări hidroxil în structura lor. Apa, care dă elasticitatea fibrei, este fixată între lanțurile de celuloză (în zonele amorfe) și între lanțurile de hemiceluloză care înconjoară microfibrilele, sub forma unui strat monomolecular (apă legată) și multimolecular (apă liberă). Lignina, pe de altă parte, are proprietăți hidrofobe și este prezentă în cantități mari în peretele celular exterior al fibrei, reducând astfel capacitatea acesteia de a absorbi umiditatea. În industria hârtiei, în decursul procesării fibrelor, o parte din hemiceluloză și lignină sunt îndepărtate, creându-se cavități în locul lor. Golurile din structura fibrei sunt, pe de o parte lumenul (golul central al fibrei), și pe de altă parte cavități tubulare înguste (capilare) și goluri sferice, care se formează între straturile peretelui celular al fibrei; aceste cavități joacă un rol important în absorbția apei. Printre fibrele împâslite ale hârtiei există, de asemenea, pori mai mici sau mai mari a căror dimensiune depinde de procesarea fibrelor (defibrare, tăiere) și de dimensiunea acestora (lungimea fibrei). Hârtia este fabricată într-un mediu apos, în care cavitățile fibrei sunt mari, fibrele sunt într-o stare foarte umflată. În timp ce foile formate se usucă, fibrele își pierd majoritatea conținutului de apă, ceea ce duce la închiderea unora dintre pori<sup>18</sup> și la contracția transversală a fibrei. Odată ce hârtia se usucă, fibrele de hârtie inițial cilindrice se prăbușesc și devin plate, asemănător cu o panglică; conținutul de apă al fibrelor ajunge la un nivel de aprox. 6-10% (la o umiditate relativă a aerului de aproximativ 50%). În cursul restaurării, prin tratamentul umed, apa pătrunde în microcrașăturile și porii fibrei de celuloză și cauzează separarea și divizarea parțială a fibrelor, provocând astfel umflarea anizotropă a peretelui fibrei și a întregii fibre, adică secțiunea transversală a fibrei crește cu până la 50%, în timp ce lungimea sa nu se schimbă. Umflarea fibrelor cu conținut de lignină este minimă, deoarece lignina situată în stratul exterior al peretelui celular împiedică absorbția apei de către celuloză.<sup>19</sup> În parte, acesta este motivul pentru umezirea mai dificilă a hârtiilor cu conținut de pulpă de lemn.

Procedeele mecanice de prelucrare a fibrelor, adică metoda de măcinare și gradul de mărunțire, poate afecta, de asemenea, umezirea hârtiei. Cu cât fibrele sunt mai

---

leculor de solvent printr-o membrană semipermeabilă spre o concentrație mai mare. Forța motrică este egalizarea concentrațiilor.

<sup>14</sup> Stratul dublu lipidic de pe suprafața celulelor vii poate fi un bun exemplu de astfel de membrană.

<sup>15</sup> Cremonesi – Casoli 2017. p. 22.

<sup>16</sup> Un bun exemplu în acest sens este adăugarea de carbonat de calciu sau hidroxid de calciu la apă distilată. În acest caz, efectul de curățare este îmbunătățit și de pH-ul alcalin, prin neutralizarea acizilor insolubili în apă.

<sup>17</sup> Hemiceluloza (poliozele) este un polimer cu lanț ramificat compus din mai multe tipuri de unități de monoglucide, de obicei cu un grad mai mic de polimerizare decât celuloza; este un polimer ușor hidrolizabil, solubil în alcalii. Koltai 2009. p. 23.

<sup>18</sup> În timpul fabricării hârtiei, fibrele sunt supuse unor cicluri repetate de umezire-uscare, ceea ce duce la închiderea permanentă a unei porțiuni a porilor lor, proces menționat în literatură sub numele de cheratinizare. Procesul are loc și în timpul ciclurilor de umezire-uscare de pe parcursul restaurării (deși într-o măsură mult mai mică). Procesul este deosebit de intens în timpul tratamentelor alcaline, care provoacă umflarea mai intensă a fibrelor.

<sup>19</sup> Koltai 2009. p. 43.

scurte și mai defibrate<sup>20</sup>, cu atât cavitațiile și porii care se creează între ele în timpul formării foilor sunt mai mici, totodată se formează mai multe legături interfibrilare, ceea ce stabilizează structura.

Când este umectată, hârtia cu o structura puternic defibrată (de exemplu hârtia de calc) suferă modificări dimensionale semnificative. Capacitatea de absorbție a hârtiei poate fi, de asemenea, inhibată prin modul și măsura înclieirii. Prin înclieierea suprafeței cu gelatină, pe suprafața hârtiei se formează un strat de film proteic, care împiedică praful și contaminanții să intre în pori și limitează accesul acizilor și oxigenului la hârtie. De asemenea, are un rol și în echilibrarea absorbției și cedării apei, deoarece umiditatea va fi mai întâi absorbită de către gelatina (clei), care se umflă și permite doar penetrarea lentă a apei în hârtie. Acest lucru este accentuat în cazul folosirii cleiului cu adaos de alaun, deoarece ionii de aluminiu din alaun formează legături încrucișate cu proteina, întărind filmul și făcându-l într-o oarecare măsură rezistent la umiditate. Acesta este motivul pentru umezirea lentă și uneori neuniformă a hârtiilor din cârpe, înclieiate la suprafață.<sup>21</sup> În cazul înclieierii materialului în masă, cleiul este amestecat cu suspensia de fibre, astfel încât moleculele sale se leagă de suprafața fibrelor, conferindu-le grade diferite de hidrofobicitate. În procesul de înclieiere cu rășină, introdus în 1807, suspensia de rășină este saponificată cu leșie, devenind solubilă în apă; sub efectul alaunului adăugat, suspensia se precipită pe fibre sub forma unor particule minuscule, fixându-se prin legături secundare și înglobându-se în suprafața fibrei pe măsura uscării hârtiei. Hârtia realizată în acest fel este acidă datorită alaunului folosit.<sup>22</sup> Dimerul de alchil cetena (AKD), patentat în 1953 și anhidrida alchil-succinică (ASA) sintetizată în 1974, sunt așa-zii agenți de înclieiere reactivi care pot fi folosiți într-un mediu neutru, permițând astfel producerea de hârtie cu pH neutru și alcalin. Atât AKD cât și ASA conțin catene lungi, apolare de carbon cu o masă moleculară ridicată (parte hidrofobă) și mici grupări reactive. Grupările reactive se leagă de celuloza de la suprafața fibrei prin legături esterice, făcând astfel pe cale chimică suprafața fibrei hidrofobă. Până ce moleculele de rășină pot fi dizolvate din hârtie cu un solvent organic, agenții de înclieiere reactivi nu pot fi îndepărtați prin dizolvare, deoarece sunt atașați de fibră prin legături covalente.<sup>23</sup> În general, cel mai puternic efect de înclieiere (și astfel cea mai mică ca-

pacitate de absorbție) este atribuit agenților de înclieiere reactivi (AKD, ASA), urmași de rășină, și de gelatină, cea din urmă având cel mai slab efect de înclieiere. În același timp, trebuie menționat mecanismul de auto-înclieiere a hârtiilor pe bază de fibre lemnoase, cu efect semnificativ asupra umectabilității hârtiei. Acest fenomen este cauzat de acizii grași și rășinile naturale parțial dizolvate pe parcursul procesului de măcinare mecanică a lemnului, ale căror molecule conțin atât capete hidrofile cât și hidrofobe. În hârtia finalizată, acizii grași și rășinile migrează spre suprafața fibrei, unde partea lor hidrofilă formează legături de hidrogen cu celuloza, iar partea hidrofobă se orientează spre suprafața hârtiei, conferind un efect suplimentar de înclieiere. Acesta este motivul pentru care pe hârtiile din pulpă lemnoasă se poate tipări cu ușurință utilizând o cerneală cu liant uleios, dar umectarea lor este dificilă, chiar dacă nu sunt înclieiate deloc, sau doar într-o mică măsură. În cazul hârtiilor din secolele XIX-XX, putem întâlni o combinație între înclieierea în masă a materialului și înclieierea de suprafață, adeseori realizată cu amidon (de exemplu, în cazul hârtiilor transparente), ceea ce îngreunează suplimentar penetrarea apei în interiorul structurii țesutului fibros.

Pe parcursul îmbătrânirii naturale a hârtiei, reacțiile hidrolitice și de oxidare din zonele amorfe determină ruperea lanțurilor de celuloză, o creștere a proporției zonelor cristaline și o scădere a elasticității fibrei. În același timp, transformarea chimică a grupărilor laterale hidroxi-lice duce și la o scădere a capacității de absorbție a hârtiei.

### **Proprietățile chimice ale pielii și comportamentul ei sub influența umidității**

Pielea este foarte asemănătoare cu hârtia din punctul de vedere al umezirii, dar prezintă și diferențe datorită proprietăților chimice ale proteinei care alcătuiește structura sa fibroasă. Ordinea și așezarea aminoacizilor, având grupări laterale polare și apolare, în lanțurile polipeptidice (proteice) care formează colagenul permit macromoleculei adoptarea unei forme elicoidale (formare de helix), apoi înfășurarea laolaltă a trei lanțuri elicoidale pentru formarea tropocolagenului. Alăturarea structurilor de tropocolagen duce apoi la formarea microfibrilelor și fibrilelor pielii. Structura tridimensională a pielii rezultă din asocierea fibrilelor orientate în unghiuri și direcții diferite. Forma rezultată în urma proceselor menționate mai sus, este stabilizată prin legături ce se formează între lanțurile proteice, legături covalente, ionice, de hidrogen sau forțe van der Waals. Grupările amino și carboxilice legate de lanțurile polipeptidice determină așa-numita proprietate amfoteră<sup>24</sup> a pielii, adică dependența de pH a numărului de grupări ionice de pe lanț, în caz special instaurarea stării cu ioni geminali.

Apa care asigură elasticitatea pielii se leagă cu legături de hidrogen în zonele amorfe din interiorul fibrei, precum

<sup>20</sup> În timpul așa numitei măcinări grase, cuțitele echipamentului de măcinare creează iritații pe suprafața fibrei, și eliberează fascicule de fibrilă de pe peretele celulei, crescând astfel suprafața fibrei și intensificând întrepătrunderea fizică, precum și formarea de legături de hidrogen mult mai secundare între fibrele legate.

<sup>21</sup> Umezirea neuniformă poate fi cauzată de deteriorarea foii de gelatină sau a foii de hârtie (ruperea fibrelor în liniile de plisare, ruperea foii) sau de prezența anumitor contaminanți.

<sup>22</sup> Dimensionarea cu rășini a fost utilizată în fabricarea hârtiei între 1807 și 1980; dezvoltarea tehnologică a făcut necesară încorporarea unei cantități mai mici de alaun din anii 1930, ceea ce a permis adăugarea de carbonat de calciu, reducând astfel aciditatea hârtiei finite.

<sup>23</sup> Banik 2011. pp. 162-164.

<sup>24</sup> Compuși care pot acționa atât ca acid, cât și ca bază.

și între fibre (apă legată). Acest conținut de apă nu se elimină, decât în condiții extreme. Fiind format din particule fibroase uriașe, de dimensiuni coloidale, colagenul este, de asemenea, un material cu caracter de gel, care datorită suprafeței sale specifice mari este capabil să lege prin adsorbție o cantitate semnificativă de apă (apă liberă) în și între fibrele sale. Datorită grupărilor laterale polare ale lanțurilor polipeptidice din colagen, capacitatea sa de a lega acidul și alcaliile este de asemenea bună; tocmai pe acest fapt se bazează procesele de tăbăcire și colorare. În ceea ce privește absorbția de apă și sensibilitatea la umiditate, trebuie făcută o distincție între pielea netăbăcită și pielea tăbăcită, precum și între pielea aflată în stare bună și piele cu o structură îmbătrânită, degradată.

Sensibilitatea la umiditate a pielii netăbăcite și a pergamentului este o consecință a întinderii la care acestea sunt supuse în timpul prelucrării, care duce la formarea unor structuri în care fibrele se așază paralel cu suprafața și sunt strâns unite laolaltă. În cazul pergamentului tratarea cu var îndepărtează o parte semnificativă din conținutul de grăsimi al pielii crude. Fibrele nu sunt protejate nici de materiale de tăbăcire, nici de grăsimi, ele se umflă la cea mai mică creștere a umidității relative, ceea ce duce la o creștere semnificativă a volumului. Similar cu fibrele de hârtie, modificarea lor dimensională este anizotropă, grosimea crește puternic, dar pe direcție longitudinală se scurtează. Ca urmare a deshidratării, mai întâi se elimină apa liberă, fibrele de colagen devin mai subțiri și se scurtează cu 1-5%, iar volumul mănunchiurilor de fibre scade.<sup>25</sup> Obiectele din piele netăbăcită și pergament sunt deosebit de sensibile la contactul direct cu apa lichidă, ceea ce poate duce la vălurirea, deformarea sau modificarea lor dimensională permanentă.

Sensibilitatea pielii tăbăcite depinde de tipul materialului de tăbăcire și de modul de tăbăcire, finisare. Tăbăcirea este rezultatul unor reacții chimice în mediu apos între lanțurile proteice din colagen și substanța de tăbăcire. Lanțurile polipeptidice așezate paralel sunt unite prin legături încrucișate de majoritatea materialelor de tăbăcire. Deoarece pielea nu este uscată în stare întinsă, fibrele își păstrează orientarea tridimensională. Alaunul și cromul sunt cele mai utilizate pentru tăbăcirea minerală.<sup>26</sup> Pielea tăbăcită cu alaun este întâlnită mai ales ca material al obiectelor de port etnografice, a obiectelor de uz casnic, a legăturilor de carte. Alaunul se leagă de grupările carboxilice ale colagenului cu legături electrovalente mai slabe<sup>27</sup>, putând fi ușor îndepărtat ulterior cu apă. În plus, în timpul fabricației nu sunt introduse grăsimi în piele, astfel încât pielea tratată cu alaun, deschisă la culoare și moale, este sensibilă la umiditate, poate dezvolta halouri și se poate rigidiza la acțiunea apei. În schimb, în cazul tăbăcirii cu

crom, cromul se leagă cu legături covalente coordinative de grupările laterale carboxilice acide ale pielii, astfel încât nu poate fi îndepărtat cu apă.<sup>28</sup> În procesul prelucrării, pielea tăbăcită cu crom este de obicei unsă cu grăsime, ceea ce crește suplimentar rezistența ei la apă.

Tananiții vegetali se leagă în principal prin grupările lor hidroxilice (prin legături de hidrogen), de grupările carbonilice (oxo) ale legăturilor peptidice din colagen și de grupările laterale amino și carboxilice ale lanțurilor proteice. Tananiții vegetali cu structură condensată, datorită grupărilor lor aldehydice, leagă suplimentar lanțurile proteice între ele, în direcție transversală, rezultând o structură tridimensională.<sup>29</sup> Acești tananiți vegetali legați chimic nu pot fi îndepărtați cu umiditate. În același timp, în piei există și materiale de tăbăcire legate doar fizic, care migrează sub influența apei în secțiunea transversală a pielii, determinând apariția unor pete și rigidizarea suprafeței. În funcție de utilizare, pielea poate fi unsă (de exemplu saci, încălțăminte) ceea ce o face mai rezistentă la apă. Lubrifianții acoperă fibrele, fixează agenți de tăbăcire, asigură elasticitate, făcând în același timp structura pielii hidrofobă.

Tăbăcirea cu grăsimi se face folosind uleiuri polinesaturate (de exemplu, uleiuri de pește) și, deși procesul nu este pe deplin cunoscut, pare sigur că uleiul se atașează de piele prin reacții aldehydice și reacții de polimerizare. Din punct de vedere al absorbției umidității trebuie subliniat caracterul puternic hidrofil al pielii tăbăcite cu grăsimi: este capabilă să lege 600% apă raportat la greutatea uscată a pielii, cea mai mare parte putând fi eliminată prin stoarcere (rămânând aproximativ 180%). După uscare, procesul poate fi repetat, capacitatea de legare a apei nu se schimbă; aceste piei se mai numesc și piei lavabile.<sup>30</sup> Tăbăcirea cu grăsimi este adesea combinată cu alte procese de tăbăcire (de exemplu, aldehyde, alaun). Un bun exemplu în acest sens este tăbăcirea combinată cu alaun și grăsimi, în urma căreia rezultă o piele moale, rezistentă la apă (piele glacé).

Sensibilitatea la umiditate a obiectelor din piele este influențată semnificativ și de operațiile post-tăbăcire (vopsire, ungere, sablare, călcare, apretare), precum și de starea altor componente ale materiei prime sau ale obiectului. Cele două procese principale de deteriorare a pielii sunt hidroliza și oxidarea, care diferă foarte mult prin mecanismul și efectul lor. Descompunerea hidrolitică a pielii tăbăcite cu substanțe vegetale este influențată de poluanții atmosferici precum dioxidul de sulf și dioxidul de azot. Degradarea oxidativă poate fi cauzată de mai mulți factori: de radicalii liberi cu energie mare rezultați în urma radiațiilor electromagnetice, de oxigen, de ozon, de uleiuri și de reacțiile autooxidative survenite în structura pielii îmbătrânite. Alți factori de mediu, cum ar fi temperatura, umiditatea, prezența gazelor acide joacă, de asemenea, un

<sup>25</sup> Kozocsa et al. 2013. p. 87.

<sup>26</sup> Tăbăcirea cu crom a devenit larg răspândită la sfârșitul secolului al XIX-lea, apoi a devenit un proces dominant pe lângă tăbăcirea vegetală și cea sintetică apărută la începutul secolului XX. Tóth 1982. p. 179.

<sup>27</sup> Covington 2006. p. 29.

<sup>28</sup> Covington 2006. pp. 27-28.

<sup>29</sup> Aceasta este o legătură covalentă primară. Covington 2006. p. 26.

<sup>30</sup> Covington 2006. pp. 30-31.

rol important în reacții. Compușii cu sulf și metalele din piele afectează concentrația ionilor de hidrogen, reducând pH-ul materialului. Studiile arată că efectele de mai sus provoacă modificări în structura substanțelor de tăbăcire, făcându-le insolubile sau fragmentându-le și descompunându-le în monomeri, în glucide simple și fenoli. Fenolii, la rândul lor, sunt oxidați suplimentar în acizi organici. Substanțele de tăbăcire condensate suferă degradări mai severe decât cele hidrolizabile. Efecte similare pot fi observate în colagenul pielii, care prin hidroliză se descompune în peptide și apoi în aminoacizi. Aminoacizii sunt oxidați în alți aminoacizi prin reacții complexe<sup>31</sup>, formând în cele din urmă acizi organici și amoniac. La nivelul pielii deteriorate, proporția de aminoacizi cu caracter acid crește, ceea ce duce la modificarea domeniului de pH izoelectric și la o scădere a stabilității structurii. Procesul este îngreunat de uleiurile nesaturate aplicate pe piele, care, sub efectul radiațiilor electromagnetice și a agenților de oxidare, se deteriorează prin reacții de autooxidare radicalică; ele devin lipicioase sau se întăresc și, producând noi radicali sau peroxizi, susțin descompunerea proteinei. Degradarea oxidativă a pielii tăbăcite cu alaun este mai redusă, deoarece aluniul are un efect antioxidant. Cu toate acestea, anumite metale pot facilita oxidarea proteinelor, un bun exemplu fiind fisurarea și acidificarea pielilor colorate cu săruri de fier. În general, degradarea pielii este un proces extrem de complex, influențat de mulți factori.<sup>32</sup> Proprietățile fizice și chimice ale artefactelor din piele sunt, de asemenea, afectate de depunerile de pe ele și de prezența altor materiale (metale, textile, lemn, hârtie).

### Experiențe practice în utilizarea hidrogelurilor

Conform celor menționate anterior, hidrogelurile sunt folosite în restaurare pentru curățarea obiectelor cu structură poroasă, pentru introducerea apei și a altor solvenți, a unor substanțe chimice, agenți de complexare sau enzime, și pentru eliminarea depunerilor. Experții subliniază că prin acțiunea lor lentă, controlabilă și blândă, hidrogelurile sunt potrivite pentru tratamentul structurilor poroase sensibile la umiditate. Cu toate acestea, trebuie să se țină cont întotdeauna de faptul că hidrogelurile introduc apă în stare lichidă (uneori alți solvenți sau soluții) în materialul artefactului, ceea ce în unele cazuri reprezintă un risc serios. În continuare, se va încerca o delimitare clară a beneficiilor utilizării gelurilor, în același timp identificând riscurile potențiale, făcând astfel recomandări pentru crearea condițiilor ideale pentru o utilizare sigură.

<sup>31</sup> Reacțiile tipice ale aminoacizilor sunt transformarea grupărilor amino și carboxilice prin procese de transaminare, dezaminare și decarboxilare, care au ca rezultat formarea aminelor, amoniacului și a acizilor organici.

<sup>32</sup> Florian 2006. pp. 36-57.

### Observații generale

Pentru a compara proprietățile gelurilor agar și gellan, am preparat geluri cu concentrații procentuale de masă de 2 și 4%.<sup>33</sup> În fiecare caz, într-un pahar am amestecat pulberea de polizaharidă cu apă rece, după care amestecul a fost fiert într-un cuptor cu microunde la energie medie, fiind scos și amestecat de mai multe ori. Soluția a fost turnată apoi într-un vas plat din sticlă, lăsând gelul cu grosimea de aproximativ 3-4 mm să se răcească.<sup>34</sup> Gellanul a format un gel transparent complet clar; în timpul fierberii și amestecării s-a creat spumă, câteva bule rămânând în materialul solidificat. Agarul era puțin opac, nu era complet clar, dar mai puțin spumos, fără bule de aer. În timpul fierberii, în soluțiile mai diluate (2%) s-a format mai multă spumă, și mai ales în cazul cantităților mai mici, soluția a și dat pe afară din vas.<sup>35</sup> De asemenea, am încercat și încălzirea într-o baie de apă, aceasta fiind suficientă pentru gelul agar, care s-a dizolvat frumos și a produs un lichid omogen care, după ce a fost turnat, s-a răspândit bine și s-a gelificat. În schimb, gellanul (în special la concentrații mai mari) nu a putut fi dizolvat suficient pe baia de apă, necesitând temperaturi mai ridicate. Am putut asigura aceste condiții reducând apa la 80-85% din cantitatea originală, amestecând pulberea în apă și plasând amestecul într-o baie de apă; apoi, după ce soluția s-a încălzit, am fiert cantitatea de apă rămasă și am adăugat-o la amestec, acesta devenind astfel uniform, translucid, s-a putut turna și gelifica. Deși gelul gellan nu este termoreversibil în conformitate cu literatura de specialitate, în experiența noastră, gelul finit a putut fi lichefiat din nou prin încălzire și apoi regelificat la răcire. Gelul astfel rezultat a fost limpede și fără bule, dar ușor mai umed la atingere și mai flexibil decât după prima gelificare. Probabil a avut loc o schimbare în structura gelului, deoarece gelul avea o mai mare putere de umețare, și a dizolvat mai mulți produși de degradare din hârtiile test în timpul experimentelor.

Gelurile au fost preparate cu apă distilată (pH = 6), apă de robinet (pH = 7) și cu soluție de hidroxid de calciu (pH = 8)<sup>36</sup> pentru a compara efectele de umezire și curățare ale gelurilor cu diferite concentrații ionice și pH diferit. PH-ul gelurilor astfel preparate a fost ușor acid (pH = 5,5-6,5), doar pH-ul agarului și gellanului preparat în mediu alcalin au depășit ușor pH-ul neutru (pH = 7,5). Din foile turnate am tăiat bucăți de câte 2x2 cm, pe care le-am așezat pe hârtie milimetrică cu o bună absorbție, apoi am observat dimensiunea petei de apă apărute pe hârtie după 10 și respectiv 25 minute. Experimentul a fost repetat și pe hârtie cu conținut de lignină, cu capacitate slabă de ume-

<sup>33</sup> Gelul gellan de 5-6% este foarte dens, ceea ce a îngreunat formarea unor foi cu grosime uniformă.

<sup>34</sup> Grosimea poate fi calculată calculând volumul vasului. Cu cât gelul este mai gros, cu atât acesta furnizează mai mult solvent în artefactul tratat.

<sup>35</sup> În funcție de cantitate, 20-30 de secunde erau de obicei suficiente pentru încălzire.

<sup>36</sup> pH-ul a fost măsurat cu hârtie de pH scară fină (2-9) Merck, pH-ul apei distilate a fost de 6.

zire. Informațiile obținute astfel au confirmat datele din literatură: gelurile agar 2% au avut capacitatea cea mai mare de umezire. Umiditatea din gel a fost absorbită și în direcția laterală, rezultând o pată de apă cu un diametru de 60 mm pe ambele hârtii. Apa a fost mai puțin absorbită din gelurile gellan; gelul cu concentrație mai scăzută avea și în acest caz o capacitate de umezire mai ridicată, diametrul petei de apă rezultate fiind de aproximativ 40 mm. Aplicarea unei greutate ușoare asupra foii de gel a facilitat umezirea hârtiei, cauzând o pată ceva mai mare. Amplasat pe o suprafață mai texturată (hârtie pregătită manual), contactul dintre gel și hârtie nu era uniform, astfel încât umezirea a fost, de asemenea, neuniformă. Experiența a arătat că gelurile preparate cu apă de robinet, respectiv cu apă mai bogată în ioni, curăță mai eficient și elimină mai multe produse de degradare, ceea ce poate fi dedus din modificarea culorii gelului.<sup>37</sup> Agarul este sensibil la mediile acide – atunci când este amestecat cu un acid organic slab (de exemplu, acid acetic) structura gelului agar se deteriorează, astfel crește capacitatea sa de umezire.

Eficacitatea și riscurile curățării cu apă, solvenți sunt determinate de timpul de penetrare și de timpul de retenție a solventului în materialul tratat. Procesele sunt influențate de volatilitatea solventului. Solventul încapsulat în gel se evaporă într-o mai mică măsură, amestecurile de solvent rămân mai stabile în gel și experiența a arătat că acestea pătrund mai încet în structura fibrei, făcând astfel procesul mai controlabil decât în cazul imersării sau tamponării. Cu toate acestea, apar anumite riscuri și în timpul tratamentului cu gel (de exemplu, pătarea, întunecarea, deformarea, întărirea, dizolvarea și detașarea cernelurilor și culorilor, dizolvarea substanței de tăbăcire, migrarea impurităților în material etc.). Din cele de mai sus este clar că, deși reacțiile la umiditate ale hârtiei și ale pielii sunt foarte similare, sensibilitatea lor și, prin urmare, posibilitatea de a fi tratate umed sau cu solvenți diferă foarte mult, astfel încât aceste două tipuri de materiale trebuie discutate separat.

Scopul tratamentului umed al obiectelor din hârtie este, de obicei, dizolvarea materialelor colorate (produși de degradare, impurități) și stabilizarea chimică (neutralizare, tamponare, blocarea ionilor metalici). Pe parcursul îmbătrânirii, descompunerii hidrolitice și oxidative a hârtiei, se creează produși de degradare incolori (glucoză, acid acetic, acid oxalic, acid citric, furfurool) și colorați (carbohidrați, rășini, fragmente de proteine, derivați de lignină<sup>38</sup>). Unii dintre aceștia sunt solubili în apă și pot fi

îndepărtați prin tratamente umede.<sup>39</sup> Dizolvarea materialelor colorate are loc prin procese de difuzie, în trei etape: migrarea materialului colorat din interiorul fibrelor la suprafața acestora, migrarea de la suprafața fibrei la suprafața hârtiei, și în cele din urmă, de la suprafața hârtiei în apa de spălare. Procesul este facilitat prin creșterea temperaturii (ceea ce reduce vâscozitatea apei și accelerează mișcarea moleculelor), precum și prin eliminarea materialelor reziduale de la suprafața hârtiei (menținerea gradientului de concentrație prin amestecarea sau schimbarea apei de spălare). Utilizând geluri, experiența a arătat că timpul de tratament este de câteva ori mai lung decât cel al spălării prin imersie. Curățirea poate fi accelerată oarecum prin schimbarea ocazională a stratului de gel<sup>40</sup>, dar creșterea temperaturii în acest caz poate fi aplicată limitat, deși s-au făcut încercări în acest sens, mai ales în timpul tratamentelor enzimatic.<sup>41</sup> Uscarea gelului (evaporarea apei/solventului) în timpul tratamentului poate fi prevenită prin acoperire.

### *Curățarea apoasă, îndepărtarea haloului de apă*

După primele încercări, experimentele au fost continuate cu geluri gellan și agar, preparate cu apă de robinet, cu concentrație de 3-4%, deoarece gelurile 2% au umețat prea repede și prea puternic, provocând o deformare semnificativă a hârtiei. Am investigat efectul de curățare a gelurilor gellan și agar pe foi de cărți din secolul XX, cu conținut de lignină, încheiate cu clei, tipărite.<sup>42</sup> Din gelurile 3% am turnat foi cu o grosime de 4 mm și cu o suprafață mai mare decât dimensiunea hârtiilor care urmau a fi tratate. Gelurile au fost așezate pe o suprafață de sticlă, apoi peste geluri am plasat foile de hârtie, care la rândul lor au fost acoperite cu o folie de polietilenă. Pentru referință, am înmuiat o foaie de carte în apă de robinet timp de 15 minute. Tratamentul a durat în total 90 de minute, după care foile de hârtie au fost îndepărtate și examinate din punctul de vedere al gradului de curățire, la geluri urmărindu-se modificarea culorii. Făcând o comparație între foile tratate cu gel și hârtia control curățată prin imersie în apă, am putut concluda, că foaia tratată cu gel agar s-a deschis mai puțin la culoare, decât foaia de referință; gradul de curățire a foii tratate cu gel gellan a fost similară cu cea a foii tratate prin imersie în apă. Gelurile și-au modificat culoarea, produșii de degradare distribuindu-se

<sup>37</sup> Conform lui Wolbers, studiile au arătat că diametrul porilor într-un gel gellan variază în funcție de concentrația de calciu. Acest lucru poate afecta capacitatea de umezire a gelului și, astfel, efectul de curățare al acestuia. Wolbers 2017. p. 387.

<sup>38</sup> Produsele colorate de degradare nu au fost încă identificate și pot conține molecule de furan, stilben și chinone. Acestea includ molecule care sunt rezultatul reacției Maillard (constând din reacția dintre glucidele reducătoare care provin din celuloză sau hemiceluloze și aminoacizii din cleiul animal). Acestea sunt, de asemenea, responsabile pentru brunificarea amestecurilor de amidon-clei. Banik 2011 p. 291.

<sup>39</sup> Substanțele colorate insolubile în apă pot fi dezagregate chimic (albire) sau neutralizate (tratament alcalin), astfel pot fi îndepărtate parțial. Utilizarea gelurilor în albire nu a fost încă studiată, acesta poate fi obiectul unui studiu ulterior.

<sup>40</sup> Murdăria poate fi îndepărtată din geluri prin înmuierea lor în apă, după care se extrage excesul de umiditate plasând gelul pe o hârtie absorbantă; după uscare foaia de gel se poate reutiliza.

<sup>41</sup> Markevicius 2017. pp. 67-72.

<sup>42</sup> Foile de hârtie utilizate pentru tratamentele prezentate în acest articol nu provin din obiecte de patrimoniu, ci din documente fără valoare istorică, deținute de autori.

uniform în gelul agar, în timp ce în gelul gellan au fost absorbiți mai profund (*foto 2*).

Sub folia de polietilenă s-a produs condens; pentru a evita acest lucru, în continuare am acoperit foaia tratată cu un vas de sticlă. Astfel, s-a format un spațiu cu umiditate ridicată în care conținutul de apă al gelului nu s-a evaporat, dar nu s-a produs nici condens.<sup>43</sup> În experiența noastră, aplicarea presiunii asupra gelului (de exemplu, acoperirea cu o placă de sticlă) sporește efectul de umezire, storcând oarecum apa din gel, ceea ce îngreunează controlul procesului.<sup>44</sup> În același timp, gelurile ușor presate se așază mai bine pe suprafața de tratat, astfel umezirea devine mai uniformă.

Unul dintre avantajele principale ale gelurilor se menționează că ar fi facilitarea tratamentului local al halourilor de apă, fapt pe care l-am verificat printr-un experiment folosind gel gellan 3%. Am optat pentru gelul gellan datorită răspândirii laterale mai reduse a apei față de cea a gelului agar cu aceeași concentrație. Testul de curățare a fost efectuat pe două hârtii fabricate industrial, din secolul al XIX-lea. Prima foaie de hârtie era o gravură reprezentându-l pe Sfântul Andrei, o hârtie fără lignină, neînclieată, mai netedă în zona plăcii de presă, cu structura fibroasă mai compactă, pătată și modificată cromatic pe întreaga suprafață. Picurând apă pe hârtie, am observat o absorbție rapidă și completă, rezultând apariția unui halou intens. Cealaltă foaie era un document scris pe hârtie cu conținut de lignină, netezită pe ambele fețe, având culoarea modificată pe întreaga suprafață, cu o absorbție slabă; pe suprafața hârtiei se observau halouri de apă maronii. Arrighi și colab.<sup>45</sup> recomandă utilizarea ciclododecanului pentru a preveni absorbirea apei în hârtie. Prin urmare, în jurul petelor de apă am format un inel protector cu o soluție saturată de ciclododecan în benzină (aplicată simultan pe ambele părți). Foile de hârtie testate au fost așezate pe o placă de sticlă. Din gelul gellan am decupat o bucată corespunzătoare dimensiunii și formei haloului, și am așezat-o peste halou, acoperind apoi toată suprafața cu un vas de sticlă timp de 30 de minute. În cazul gravurii, apa a fost absorbită de hârtie, umezind-o puternic. S-a răspândit atât în secțiune, cât și lateral; ciclododecanul nu a putut opri răspândirea apei, iar dimensiunea haloului a crescut. În mod similar, și hârtia documentului scris s-a îmbibat cu apă și s-a putut observa o răspândire laterală a apei, haloul de apă crescând și în acest caz, dar într-o măsură mult mai mică. Astfel, efectul protector al ciclododecanului nu a fost suficient în niciun caz.<sup>46</sup> Experimentul a fost repetat pe gravură, folosind o topitură de ciclododecan, rezultatul

fiind similar cu cel precedent. „Bariera de protecție” nu a putut împiedica disiparea laterală a apei și migrarea produsilor de degradare (*foto 3*).

Efectul de curățare al gelurilor este intensificat de ionii adăugați; aceștia cresc conductivitatea, accelerând astfel difuzia. Ionii pot fi introduși în gel folosind săruri, acizi sau baze.<sup>47</sup> În procesul de curățare a hârtiei, bazele sunt utilizate cel mai frecvent, deoarece promovează atât dizolvarea fizică, cât și cea chimică a acizilor și a impurităților.<sup>48</sup>

Gelurile preparate cu soluție de hidroxid de calciu au fost folosite cu succes<sup>49</sup> la curățarea hârtiei, astfel și noi am ales să le utilizăm. Am preparat plăci de gel gellan 4%, cu o grosime de 4 mm, folosind apă de robinet și soluție de hidroxid de calciu cu pH = 9, pH-ul plăcii din urmă a devenit aproape neutru (pH 6,5). Hârtia utilizată pentru testare era fabricată industrial, având o capacitate bună de absorbție, a fost tăiată în patru bucăți. Două au fost preumidificate timp de 15 minute printr-o membrană semipermeabilă Sympatex (până la atingerea umidității corespunzătoare unei UR de 100%), iar celelalte două au fost menținute uscate (într-un spațiu cu UR de aproximativ 40%). Pe o placă din plastic am întins Hollytex (textilă nețesută din poliester, n.t.), apoi am așezat hârtiile test, acoperindu-le cu gel, apoi am pus peste ele un bol de plexiglas, astfel încât apa să nu se evapore din geluri. Tratamentul a durat 90 de minute, după care gelurile au fost îndepărtate și foile de hârtie test au fost lăsate să se usuce (*foto 4*).

În timpul tratamentului, gelurile și-au modificat culoarea, și au absorbit mulți produși de degradare; halourile de apă au dispărut vizibil din hârtie și au apărut într-o măsură mai mare sau mai mică în foile de gel (*foto 5*). Observând cu ochiul liber, nu s-a constatat nicio diferență vizibilă între gradul de curățare a hârtiilor uscate și a celor preumidificate, mai mult, nici în cazul hârtiilor tratate cu apă sau cu soluții alcaline. Însă variația de pH prezenta o diferență, se pare că din foile de hârtie uscate au fost îndepărtați mai mulți produși de degradare și acizi, atât sub acțiunea apei, cât și în mediu alcalin, deoarece pe suprafața acestora am măsurat<sup>50</sup> un pH mai mare decât pe cea a foilor de hârtie preumidificate. Hârtia conținea în continuare produse de degradare, deoarece s-au format noi halouri de apă pe hârtie în timpul măsurării pH-ului. Astfel se poate afirma că pentru o curățare completă ar fi necesar un tratament mai lung, implicând eventual schimbarea foilor de gel. Marcajele scrise cu creion de grafit s-au transferat parțial de pe foile de hârtie pe foile de gel, ceea ce atrage atenția asupra faptului că, în cazul grafitu-

<sup>43</sup> Tratamentul cu gel poate fi, de asemenea, efectuat într-o cameră de umidificare, menținând o umiditate relativă de minim 60%.

<sup>44</sup> Gelurile coloidale sunt caracterizate prin fenomenul de sinereză (compactare), ceea ce înseamnă, că sub presiune își pierd conținutul de apă liberă. Wolbers 2017. p. 391.

<sup>45</sup> Arrighi et al. 2017. pp. 110-112.

<sup>46</sup> Barbisan și colegii săi au utilizat ciclotetrasiloxan și ciclopentasiloxan în jurul halourilor de apă pentru a preveni migrarea apei, raportând despre un succes.

<sup>47</sup> Hughes – Sullivan 2016. p. 35.

<sup>48</sup> Dizolvarea fizică este ajutată de umflarea mai semnificativă a fibrelor, iar dizolvarea chimică are loc prin neutralizarea acizilor, proces prin care se formează săruri.

<sup>49</sup> Barbisan et al. 2017. pp. 113-115.

<sup>50</sup> Din păcate, pH-ul apei distilate utilizate pentru măsurarea pH-ului a fost de 5,6; astfel, numai tendințele pot fi observate, nu se poate măsura o valoare exactă.



lui, carbonului și a altor pigmenți și materiale de scris slab legate, gelul poate fi aplicat doar pe verso.

Experimentul de mai sus l-am efectuat și pe hârtii manuale din cârpe, din secolul al XVIII-lea, precum și pe foi acide de carte, utilizate în primul experiment, lăsând câte un eșantion netratat, pentru control. Rezultatele au fost similare cu cele descrise mai sus: fiecare foaie de hârtie s-a deschis la culoare în comparație cu foile de control, și pH-ul lor a crescut, dar probabil ar fi fost nevoie de un tratament mult mai lung pentru a obține eficiența și puterea de curățare a unei spălări prin imersare. După îndepărtarea gelului, suprafața foi de hârtie din cârpe părea mai ruгоasă și mai texturată; probabil că umflarea fibrelor și îngroșarea întregii foi au fost mai puternice decât în cazul hârtiei industriale. Lăsate să se usuce la aer, foile s-au curbat.

Pentru a curăța hârtia modificată cromatic, cu halouri de apă, literatura recomandă aplicarea așa-numitului sandwich cu gel, însemnând tratamentul simultan din ambele părți. Am încercat curățarea pe ambele părți, utilizând perechea gravurii menționate precedent, procedând în felul următor: două bucăți de hârtie au fost așezate pe o foaie de gellan de 4% (având mărimea puțin mai mare decât foile de hârtie), apoi pe una dintre ele am așezat o bucată de gel gellan peste haloul de apă. Am vrut să verificăm dacă există vreo diferență în gradul de dizolvare a halourilor de apă și în măsura curățării foilor. După 30 de minute, gelurile au fost îndepărtate și foile de hârtie au fost lăsate să se usuce. Halourile de apă au dispărut de pe ambele foi de hârtie și ambele foi s-au deschis la culoare. Gelurile s-au colorat, conturul haloului de apă a apărut în foile de gel aflate sub hârtii; în schimb, gelul plasat peste una din hârtii nu și-a modificat culoarea. Experimentul a fost efectuat și cu plasarea unei foi de gel pe întreaga suprafață a ambelor părți ale hârtiei, timp de 30 de minute. În acest caz, am putut observa o curățare mai intensă, produșii de degradare apărând în ambele foi de gel.

### ***Tratarea suporturilor afectate de coroziunea cernelii ferogalice cu geluri conținând agenți de complexare***

Cercetători și restauratori relatează despre încercări privind stabilizarea foilor afectate de coroziunea cernelii ferogalice utilizând geluri cu agenți de complexare.<sup>51</sup> Avantajele metodei ar fi posibilitatea tratamentului local, precum și evitarea stresului fizic<sup>52</sup> asociat cu mișcarea și imersia hârtiei fragilizate. Totodată, singura substanță sigură și eficientă cunoscută astăzi este soluția apoasă de

fitat de calciu, care are un pH acid (în jur de 5-5,5), peste această valoare formându-se precipitat. Astfel, procesul de stabilizare se realizează în mai multe etape: spălare cu apă, tratament cu fitat de calciu (prin imersie sau pulverizare), clătire și tamponare alcalină. Acest lucru ar fi probabil prea lung și complicat dacă s-ar folosi geluri; din acest motiv Bazemore recomandă folosirea unui gel cu agenți de complexare, ajustat la pH neutru, utilizat fără clătire. Pentru testarea metodei am ales o scrisoare din 1823, scrisă cu cerneală maro pe hârtie manuală din cârpe, cu filigran. Întreaga suprafață a hârtiei era maronie, modificată cromatic pe ambele părți, iar cerneala răzbea pe dosul hârtiei. Testul cu batofenantrolină<sup>53</sup> a relevat un conținut ridicat de ioni de fier (II); cu toate acestea, hârtia avea o rezistență mecanică bună, coroziunea cernelii ferogalice era în stadiul 1-2. Hârtia avea o absorbție destul de bună, dar se umezea lent. Am testat blocarea ionilor de fier pe hârtia test folosind gel gellan și gel agar de 5% și un conținut de fitat de calciu, respectiv cu gel gellan 5%, preparat cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Mai întâi, am preparat soluția de fitat de calciu. Am amestecat 0,56 g de acid fitic 40%, cu 0,08 g de  $\text{CaCO}_3$ , amestecând până la oprirea eferescenței, apoi am adăugat 20 ml de apă distilată, iar în final, am ridicat pH-ul soluției la 5 adăugând picături de hidroxid de amoniu 10%.<sup>54</sup> Având în vedere că odată cu creșterea pH-ului am observat o intensificare masivă a formării de precipitat, nu am crescut pH-ul peste acest nivel. Apoi am amestecat 5 g de pulbere agar cu 90 ml de apă distilată și am fiert amestecul într-un cuptor cu microunde, amestecând ocazional, apoi am adăugat 10 ml soluție de fitat de calciu; am amestecat bine, am turnat amestecul într-un vas de sticlă și l-am lăsat să se solidifice. Agarul s-a gelificat frumos, gelul fiind ușor gălbui, mai translucid și relativ elastic în comparație cu gelul preparat utilizând apa de la robinet, care a fost umed la atingere (apa de robinet avea pH 5,2, apa distilată pH 5). Procedura pentru prepararea gelului gellan a fost similară. Gellanul a format un gel dur, rigid, transparența sa era similară cu cea a gelului preparat folosind apă de la robinet, dar părea mai puțin umed la atingere, iar pH-ul său era de 4,9. În al treilea rând, am utilizat un gel gellan 5%, cu conținut de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (pH 6,5). Am așezat gelurile cu fitat și gel gellan cu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pe hârtia din cârpe, pe porțiuni diferite ale textului, lăsând suficient spațiu între bucățile de gel pentru a observa eventualele migrări laterale ale apei (*foto 6*).

Documentul a fost așezat pe o foaie de plexiglas, am aplicat gelurile direct pe suprafața hârtiei scrise cu cerneală<sup>55</sup>, am presat ușor cu degetul și apoi am acoperit totul cu un bol de sticlă pentru a împiedica evaporarea; nu am aplicat greutatea peste geluri. Tratamentul a durat 10 mi-

<sup>51</sup> Miller et al. 2017. pp. 77-81., Bazemore 2017. pp. 116-118.

<sup>52</sup> Deteriorarea cauzată de cerneala ferogalică este un fenomen binecunoscut, în care pH-ul acid al materialului de scris și conținutul de ioni de fier (II) provoacă degradarea hidrolitică și oxidativă a hârtiei. În timpul tratamentului este necesară neutralizarea acizilor și legarea ionilor de fier (II) care catalizează oxidarea. Cea mai eficientă soluție pentru legarea ionilor de fier este imersia într-o soluție de fitat de calciu; totodată, acest lucru poate însemna o solicitare fizică puternică pentru hârtia deteriorată.

<sup>53</sup> Batofenantrolină, substanța-indicator, formează un precipitat insolubil în apă cu ionii de fier (II), de culoare roșu-zmeură. Gradul de colorare a benzii de testare indică cantitatea de ioni de fier.

<sup>54</sup> Gelul cu soluție de fitat de calciu a fost preparat conform celor descrise de Bazemore. Bazemore 2017. p. 116.

<sup>55</sup> Gelul era în contact direct cu cerneala, deci ne așteptam la o funcționare eficientă și o reducere a timpului de tratament.

nute, după care gelurile au fost îndepărtate și hârtia a fost lăsată să se usuce liber. Hârtia din cărpe a absorbit puternic umiditatea, s-a întins și s-a ondulat, astfel încât gelul rigid cu fitat de calciu și gelul gellan alcalin nu au intrat în contact cu hârtia pe toată suprafața acesteia. Gelul agar mai flexibil a umezit puternic hârtia, care a început să se întindă, gelul aderând la suprafața ei. După 10 minute nu s-a observat nicio schimbare în culoarea sau tonul gelurilor. Totodată, gelul agar și gelul gellan alcalin păreau să dizolve puțin cerneala, amprenta scrisului fiind ușor vizibilă pe gel. Hârtia a fost puternic deformată în zonele tratate, deformarea persistând după uscare. De asemenea, scrisul din zonele tratate părea să se întrevadă mai intens pe partea de verso. În final, am efectuat din nou testul pentru ionii de fier, care a arătat prezența unei mari cantități de ioni de fier în cerneala din zona netratată. În zonele în care gelurile cu fitat de calciu au intrat în contact complet cu hârtia, testul a fost negativ. În schimb, în zonele în care gelul nu s-a așezat bine pe suprafața hârtiei, testul a avut un rezultat foarte ușor pozitiv. De asemenea, și gelul alcalin a redus conținutul de ioni de fier în mod semnificativ, testul fiind în mică măsură pozitiv. Acest lucru sugerează că gelul alcalin în sine este capabil să îndepărteze o parte din ionii de fier.<sup>56</sup> Astfel, tratamentul cu un agent de complexare a fost eficient chiar după 10 minute. Cu toate acestea, se recomandă preumidificarea hârtiei cu capacitate de absorbție puternică, pentru a asigura alungirea hârtiei, astfel încât gelul să poată intra în contact cu toată suprafața ei. PH-ul scăzut al gelului poate deteriora hârtia, din acest motiv este neapărat recomandată „clătirea” cu un gel alcalin pentru a elimina acizii și a forma un tampon alcalin.

### **Îndepărtarea adevizivilor cu ajutorul gelurilor enzimatiche**

Gelurile agar și gellan care conțin enzimele amilază și protează pot fi utilizate pentru a elimina resturile de amidon, pap și clei. În acest caz, se folosesc geluri cu concentrație scăzută, în mare parte 1-1,5%. Van Dyke observă că peste o concentrație de 2%, eficiența gelului enzimatic este aceeași cu cea a gelului apos.<sup>57</sup> Conform experienței autorilor, soluția enzimatică preparată anticipat poate fi absorbită în gelul agar și gelul gellan de 2%. Mai precis, merită înmuiat blatul de gel în soluția enzimatică timp de aproximativ 1 oră, absorbind surplusul cu hârtie de filtru, după care gelul se poate așeza timp de 10-15 minute pe

hârtia ce urmează a fi tratată. Tratamentul este influențat de temperatură: în funcție de tipul de enzimă folosit, temperatura care asigură o funcționare eficientă este de aproximativ 40 °C.<sup>58</sup> Din experiența noastră, se poate forma condens sub hârtia tratată sau între gel și placa de încălzire, iar gelul cu o temperatură de gelificare scăzută se poate înmuia sub influența căldurii, lăsând să pătrundă prea multă soluție enzimatică în hârtie, ceea ce provoacă deformarea hârtiei și apariția halourilor de apă. Utilizarea gelurilor enzimatiche necesită experimentări suplimentare.

### **Posibilități și riscuri ale tratamentului cu hidrogel al pielii netratate și a celei tăbăcite**

După cum am explicat anterior, sensibilitatea la umiditate a obiectelor din piele este influențată de mai mulți factori (tipul de tăbăcire, gradul de deteriorare, depunerile etc.). În schimb, pielea netăbăcită, pergamentul și pielea tăbăcită degradată, acidă (de exemplu, cea afectată de putregaiul roșu) sunt deosebit de sensibile la tratamentele apoase. Deoarece apa în stare lichidă poate provoca gelatinizarea anumitor piei chiar și la temperatura camerei, posibilitatea tratamentului cu gel este limitată și poate fi efectuată numai după o examinare și o analiză detaliată. Înainte de a lua o decizie, merită identificat agentul de tăbăcire, examinat pH-ul pielii și gradul de degradare al acesteia (temperatura de contracție), precum și felul depunerilor și capacitatea de absorbție a suprafeței.<sup>59</sup> Structura pielii îmbătrânite are o toleranță mai scăzută față de apa lichidă. Din acest motiv, în experiența noastră, nu este recomandată utilizarea unui gel agar, cu un efect de umezire mai intens, pentru curățarea de suprafață a acestora. Se poate folosi, în schimb, un gel gellan cu o concentrație de 4-5%<sup>60</sup>, cu o eliberare mai lentă a umidității, dacă grenul pielii este intact și structura sa fibroasă este în stare bună. Este important ca gelul să nu fie nici presat prin plăci, nici apăsător pe suprafața pielii, pentru că prin apăsare acesta va umezi mai intens, crescând riscul de deteriorare. Se vor evita tratamentele cu gel ale pieilor tăbăcite cu alaun (în special ale celor cu blană) și ale pieilor afectate de putregaiul roșu, deoarece acestea vor suferi aproape cu certitu-

<sup>56</sup> Cremonesi și colab. (2017, p. 23.) au îndepărtat cu succes pete de rugină cu gel agar, rezultatul fiind atribuit efectului de complexare al gelului. Conform explicației, grupările hidroxil fenolice ionizează în mediu alcalin și sunt astfel capabile să lege ionii de fier (II). Grupările hidroxil non-fenolice pot fi, de asemenea, capabile într-o măsură mai mică de astfel de reacții de complexare, ceea ce poate explica proprietatea gelului gellan de a lega și el ionul de fier. De asemenea, este posibil ca hidroxidul de calciu din gelul alcalin să formeze cu ionii de fier (II) un precipitat de hidroxid de fier, extrăgând astfel ionii de fier din hârtie. (Comunicare verbală a lui György Kiss.)

<sup>57</sup> van Dyke 2017. pp. 101-106.

<sup>58</sup> Markevicius a asigurat o temperatură uniformă de tratament cu textilă inteligentă IMAT (IMAT = Intelligent Mobile Accurate Thermo-Electrical Device). În lipsa acesteia, se poate folosi și un încălzitor de mână cu gel, care se încălzește la aproximativ 45 °C; este indicată utilizarea lui învelit într-o textilă și găsirea unei soluții în care greutatea încălzitorului nu apasă gelul.

<sup>59</sup> Pentru efectuarea testelor microchimice, măsurarea pH-ului și măsurarea temperaturii de contracție (Kovács 2009) se recomandă îndepărtarea câtorva fibre de piele cu scopul de a fi analizate sub microscop, niciodată nu se va picura apă sau reactiv pe suprafața artefactului. Capacitatea de absorbție a pielii poate fi verificată prin plasarea unei bucăți de hârtie de filtru de 2-3 mm<sup>2</sup> umezite pe o suprafață ascunsă a artefactului și observarea absorbției umidității sub un microscop. În același timp, poate fi observată și posibilă dizolvare a substanței de tăbăcire.

<sup>60</sup> Nu se recomandă utilizarea gelului gellan cu concentrație mai scăzută (1-3%) pentru piele și pergament, deoarece hidratează excesiv, provocând pete sau întărirea materialului.

dine o deteriorare în cazul absorbției de apă lichidă. Este important să menționăm, că gelul poate provoca halouri și deformări chiar și pe pielea bine conservată, dacă pielea are mai puțină grăsime aplicată. În cazul pielii tăbăcite și a pergamentului, scopul poate fi îndepărtarea anumitor depuneri, înmuierea adezivului sau, eventual, desprinderea hârtiei lipite pe suprafață (de exemplu, o etichetă). În aceste cazuri, stratul de impurități și de adeziv acționează ca o peliculă semipermeabilă, astfel gelul nu intră în contact direct cu pielea, dacă este tăiat la dimensiunea exactă a petei.<sup>61</sup> Apa desprinde, umflă depunerile și adezivul, făcându-le detașabile mecanic.<sup>62</sup> Dacă stratul este gros, desfacerea și subțierea depunerilor pot fi făcute în mai multe etape, prin aplicarea repetată a gelului. Autorii prezentei comunicări au folosit cu succes gel gellan 4-5% pentru a elimina reziduurile de adeziv și bucățile de hârtie de pe manuscrise pe pergament, utilizate secundar drept coperti de carte. Au fost tăiate bucăți mici din foaia de gel de 4 mm grosime, fiind apoi plasate peste stratul de adeziv. Astfel, în aproximativ 2-3 minute, substanța a absorbit suficientă umiditate pentru a putea fi detașată mecanic. Operația s-a efectuat într-o cameră cu vapori, la UR 60% pentru ca pergamentul să se umidifice uniform și, astfel, să devină mai flexibil, respectiv se vălurească în mai mică măsură (foto 7). Materialul diplomelor pe pergament este de obicei mult mai sensibil la umiditate (datorită grenului șlefuit, stratului de cretă, scrierii, vopsirii, auririi), astfel încât tratamentul lor cu gel nu este recomandat. Pergamentele utilizate pentru coperti de carte sunt mai puțin sensibile la apă, din cauza grenului compact și a adezivului introdus între fibre. Cu toate acestea, se recomandă o precauție sporită și în acest caz.

Gelul agar cu agent de complexare (EDTA-Na) a fost utilizat cu succes pentru a îndepărta producția de coroziune ai componentelor metalice asamblate cu pielea (cuie de cupru). Gelul agar a fost ales datorită proprietății sale termoreversibile, ceea ce a permis aplicarea lui pe cuiile de cupru, încă în starea lui lichidă, înainte de gelificare (solidificare). Astfel, gelul a luat perfect forma cuielor și după solidificare a putut fi îndepărtat ușor și complet. Am preparat o soluție 5% din agentul de complexare și am dizolvat agarul în ea (astfel încât gelul să aibă o concentrație de 4%). Cu ajutorul unei pensule, am aplicat gelul încălzit pe suprafața metalică, unde s-a răcit rapid și s-a solidificat. Zona de piele din jurul metalului a fost acoperită, dar din experiența noastră, gelul este suficient de vâscos, chiar și atunci când este fierbinte, pentru a nu se scurge pe piele. Colorarea gelului a indicat legarea ionilor de cupru, moment în care gelul a putut fi îndepărtat cu ușurință de pe metal. Dacă este necesară tratarea mai multor părți metalice, gelul solidificat poate fi re-lichefiat prin încălzire

<sup>61</sup> Tratamentul cu gel al pieilor se efectuează exclusiv local.

<sup>62</sup> Puoti și colab. 2017. Tratamentul cu gel gellan a fost utilizat pentru îndepărtarea depunerilor groase de pe suprafața scuturilor din piele de hipopotam netăbăcită, aplicarea având o durată scurtă (2-3 minute). Tratamentul a fost precedat de testări pe piele nouă, piele artificială îmbătrânită și piele aurită.

sau păstrat peste temperatura de gelificare într-o baie de apă.<sup>63</sup> Trebuie, însă, luat în considerare, că pe parcursul fiecărei încălziri, are loc o evaporare parțială a umidității din gel, astfel acesta se îngroașă și agentul de complexare devine din ce în ce mai concentrat. Pentru a contracara acest fenomen, este indicată adăugarea de apă sau reducerea timpului de tratament. Prin această metodă, gelul poate fi aplicat cu ușurință atât pe suprafețe convexe, cât și pe cele verticale, iar procesul poate fi bine controlat. După tratament, suprafața metalului trebuie ștersă cu apă distilată.

### **Concluzie, compararea proprietăților celor două geluri și a posibilităților de utilizare a acestora**

Curățarea materialelor poroase organice cu hidrogeluri (prin utilizarea de apă și de solvenți) este un proces foarte complex influențat de mulți factori. Relațiile dintre factori nu sunt pe deplin elucidate. Cu toate acestea, pe baza datelor din literatură și a experienței noastre descrise mai sus, putem trage câteva concluzii despre posibilele tratamente ale hârtiei și ale pielii. În *Tabelul 1* am rezumat proprietățile și experiențele de aplicare ale gelului agar și ale gelului gellan. Utilizarea hidrogelurilor pe hârtie este determinată fundamental de capacitatea de absorbție a hârtiei și de sensibilitatea la apă a acesteia. Un artefact din hârtie poate fi sensibil la umiditate pe de o parte datorită materialelor utilizate pentru scrierea lui (de exemplu, cerneluri hidrosolubile, culori cu lianți care se umflă sau se dizolvă, pigmenți cu aderență slabă, cum ar fi pastelul, carbonul, grafitul), pe de altă parte, sensibilitatea la umiditate poate fi cauzată de starea slăbită a suportului (hârtie acidă, mucegăită, afectată de coroziunea cernelii ferogalice). În literatura de specialitate se recomandă des utilizarea gelurilor pentru tratarea artefactelor sensibile la apă. Însă, având în vedere cazurile prezentate mai sus, folosirea gelurilor poate fi adesea prea riscantă. Gelul nu pare a fi potrivit pentru tratarea hârtiei acoperite cu cerneluri sau culori solubile în apă; de asemenea, poate fi riscant chiar și în cazul unui tratament local, deoarece este greu de prevenit absorbția apei în direcție laterală. În cazul desenelor în pastel, cărbune și grafit, gelul poate fi aplicat doar de pe verso, prin plasarea foilor de hârtie peste foaia de gel. În aceste cazuri se recomandă preumidificarea hârtiei, astfel ca aceasta să se întindă, putând intra pe toată suprafața ei în contact uniform cu gelul. Deoarece în cazul descris mai sus, artefactul este în contact direct cu foaia de gel, există pericolul ca hârtia artefactului să fie deteriorată atunci când aceasta este îndepărtată de pe gel; acest pericol este și mai iminent dacă rezistența hârtiei în stare umedă nu este suficient de mare. Pentru a evita acest lucru, se poate utiliza hârtie japoneză (care rămâne între

<sup>63</sup> Trebuie evitată menținerea gelului la temperaturi ridicate pentru perioade lungi de timp, deoarece literatura de specialitate sugerează că astfel, structura acestuia se deteriorează. În general, temperatura de gelificare a agarului este sub 40-45 °C.

Tabel 1. Compararea proprietăților gelului agar și gelului gellan

GEL AGAR	GEL GELLAN
grosimea și forma foi de gel pot fi variate; gelul poate fi tăiat la dimensiune, poate fi îndepărtat de pe suprafața tratată fără reziduuri	grosimea și forma foi de gel pot fi variate; gelul poate fi tăiat la dimensiune, poate fi îndepărtat de pe suprafața tratată fără reziduuri
foaie rigidă, opacă, zona tratată acoperită de gel se poate controla mai greu	foaie rigidă transparentă, zona tratată acoperită de gel se poate controla ușor
se poate amesteca și gelifica cu apă și anumiți solvenți organici polari	poate fi gelificat doar cu apă și soluții apoase, nu cu solvenți organici
sensibil la acizi, poate fi gelificat cu alcalii	poate fi gelificat atât cu acizi, cât și cu alcalii
termoreversibil (reîncălzirea nu schimbă proprietățile gelului)	nu este termoreversibil (reîncălzirea modifică parțial proprietățile gelului)
poate fi gelificat cu următorii agenți de complexare: EDTA sare disodică, citrat de triamoniu și fitat de calciu	poate fi gelificat cu următorii agenți de complexare: EDTA sare disodică și fitat de calciu; citratul de triamoniu deteriorează structura gelului
gelul de 1-1,5% poate fi impregnat și utilizat cu enzime	gelul de 1-1,5% poate fi impregnat și utilizat cu enzime
umezește mai puternic/mai repede, apa/solventul este absorbit din gel și în direcție laterală	umezește mai puțin/mai lent, absorbția apei/solventului din gel în direcție laterală este mai scăzută
dizolvă și transportă eficient produșii de degradare și materialele colorate solubile în apă	dizolvă și transportă eficient produșii de degradare și materialele colorate solubile în apă
gelul contaminat poate fi spălat prin înmuiere în apă, după care poate fi reutilizat	gelul contaminat poate fi spălat prin înmuiere în apă, după care poate fi reutilizat
gelul mucegăiește în câteva zile; acest lucru se poate preveni depozitând gelul în apă aromată*	gelul mucegăiește în câteva zile; acest lucru se poate preveni depozitând gelul în apă aromată

\* Apa aromată: soluție apoasă, produs secundar al obținerii prin distilare cu vapori de apă a uleiurilor esențiale; conține și o cantitate minimă de uleiuri esențiale. Doar apă aromată 100% poate fi potrivită pentru depozitarea gelului (de exemplu, lavandă, arbore de ceai).

hârtie și gel în timpul curățării) pe parcursul îndepărtării și mișcării artefactului. Aceeași procedură se poate aplica și pentru foi acide, mucegăite. Trebuie menționat că materialele auxiliare din poliester (de exemplu, Hollytex) nu sunt potrivite în acest scop, deoarece au o foarte mică permeabilitate față de apă.

În cazul pielii, utilizarea hidrogelurilor prezintă mai multe riscuri; este contraindicată pe suprafețe de piele tăbăcite cu alaun, netăbăcite, afectate de putregaiul roșu, destabilizate, deteriorate, cu grenul crăpat, pe piele aurită sau vopsită. Un gel gellan de 4-5% poate fi potrivit pentru tratarea pieilor tăbăcite, cu grenul compact și a pergamentelor de legătură. Cu toate acestea, datorită umezirii puternice, gelul agar nu este recomandat nici în aceste cazuri. Pe artefactele din piele combinată cu metal, se poate utiliza un gel agar termoreversibil amestecat cu un agent de complexare, pentru tratarea elementelor din cupru.

Hidrogelurile folosesc difuzia și osmoza pentru a elimina depuneri și produși de degradare din materiale poroase. Aceste procese sunt foarte lente, în consecință, un tratament eficient poate dura adesea ore, chiar zile. Procesul poate fi accelerat puțin schimbând gelul din când în când, dar trebuie să luăm în considerare faptul că în

timpul procesului de curățare, artefactul se află într-un mediu apos un timp îndelungat. Utilizarea solvenților organici cu hidrogeluri este destul de limitată; gelurile chimice sunt mai potrivite în acest scop; de exemplu, gelul Nanorestore<sup>64</sup>, din care sunt disponibile comercial foi de gel care transferă solvenți diferiți. Acestea au o capacitate de umezire mult mai scăzută și pot fi utilizate cu succes cu anumiți solvenți organici polari. Cu toate acestea, până în prezent avem o experiență limitată în utilizarea lor.

*Fotografiile au fost realizate de autori.*

## LITERATURĂ

ARRIGHI, C. – QUARATO, M.F. – ROSSI, L. (2017): Treating chromatic alterations on barkcloth with agar gel. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V.

<sup>64</sup> Gelul Nanorestore: gel din polihidroxietilmetacrilat și polivinilpirolidonă în rețea semiinterpenetrată; pe baza capacității de retenție a apei distingem tipurile Medium Water Retention (retenție de apă medie, MWR) și High Water Retention (retenție de apă mare, HWR).

- Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.) Archetype Publications, London, pp. 110-112.
- BANIK, G. – BRÜCKLE, I. (2011): Paper and water. A guide for conservators. Elsevier Ltd.
- BAZEMORE, A. (2017): Chelating soluble iron(II) from iron-gall ink using calcium-phytate in agar gel. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 116-118.
- BARBISAN, S. – DUPONT, A-L. (2017): Local cleaning of tidelines on paper using rigid gels: the influence of pH and conductivity. In: Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 113-115.
- BEÖTHYNE KOZOCSA I. – KISSNÉ BENDEFY M. – OROSZ K. – ÉRDI M. (2013): A pergamen és a cserzetlen bőr felépítése, viselkedése, károsodása a műtárgyrestaurálás tükrében. / *Structura pergamentului și a pielii netăbăcite, calitățile și degradările specifice acestora, din punctul de vedere al restaurării obiectelor muzeale*. In: ISIS Erdélyi Magyar Restaurátor Füzetek / *Revista Maghiară a Restauratorilor din Transilvania* 13. Szerk./Red. Kovács Petronella, Haáz Rezső Múzeum, Székelyudvarhely / *Muzeul Haáz Rezső, Odorheiu Secuiesc*, pp. 85-98., 179-189.
- COVINGTON A.D. (2006): The chemistry of tanning materials. In: Conservation of leather and related materials. Kite, M. – Thomson, R. (Eds.). Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 22-35.
- CREMONESI, P. – CASOLI, A. (2017): Thermo-reversible rigid agar hydrogels: their properties and action in cleaning. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 19-28.
- CSETNEKII. (2006): Kolloid polimer gélek szerkezetének és tulajdonságainak kapcsolata, (PhD értekezés), Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest. (*Relația dintre structura și caracteristicile gelurilor coloidale. Teză de doctorat, Universitatea Tehnică și de Economie, Budapesta*).
- van DYKE, Y. (2017): Agarose-enzyme gels in paper conservation. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 101-106.
- FLORIAN M-L.E. (2006): The mechanisms of deterioration in leather. In: Conservation of leather and related materials. Kite, M. – Thomson, R. (Eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, pp. 36-57.
- HUGHES, A. – SULLIVAN, M. (2016): Targeted cleaning of works on paper: Rigid polysaccharide gels and conductivity in aqueous solution. In: The Book and Paper Group Annual 35. pp. 30-41.
- KISSNÉ BENDEFY M. – TORMA L. – BAKAYNÉ PERJÉS J. (2002): Bőrtárgyak tisztítása. In: Műtárgyvédelem 28. Szerk. Török Klára, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 143-153.
- KOLTAI L. (2009): Papíripari rostok kolloidkémi-ai szerkezetének vizsgálata (PhD értekezés). Nyugat-Magyarországi Egyetem – Faipari Mérnöki Kar. (*Analiza structurii coloidale a fibrelor de hârtie industrială. Teză PhD. Universitatea Ungaria de Vest, Facultatea de Inginerie și Industria Lemnului*).
- KOVÁCS PETRONELLA (2009): Zsugorodási hőmérséklet – a bőrök lebomlási fokának értékmérője. In: Műtárgyvédelem 34. Szerk. Békési-Gardánfalvi Magdolna, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 83-97.
- LARSEN, R. – AXELSSON, K.M. – SOMMER, D.V.P. (2012): Transformation of Collagen into Gelatine in Historical Leather and Parchment Caused by Natural Deterioration and Moist Treatment In: Postprints of the 10th Interim Meeting of the ICOM-CC Leather & Related Materials Working Group, Offenbach, Germany, pp. 61-68.
- MAITLAND, C. (2020): Gellan gum and its uses in treatment on parchment and rawhide (Part 1-3.). In: ICOM Leather and Related Materials Working Group Newsletter 9. 2020. pp. 5-8.
- MARKEVICIUS, T. (2017): Use of precise heat transfer in the optimization of hydrolytic enzyme and hydrogel cleaning systems. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 67-72.
- MILLER, Z. – WHITBY, G. – GARSIDE, P. (2017): Investigating the ability of phytate gel systems to treat iron-gall ink at the British Library. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 77-81.
- MÜLLER, W. (2015): Reduction of extensive staining with enzymatic gel sheets In: Journal of Paper Conservation. Vol. 16. No. 4. pp. 133-137.
- NICKERSON, M.T. – PAULSON, A.T. – SPEERS, R.A. (2003): Rheological properties of gellan solutions: effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation. In: Food Hydrocolloids, Vol. 17. pp. 577-583.
- PUOTI, F. – JERVIS, A.V. – CIABATTONI, R. – COSA, E. – Di GOVANNI, A. – GIULIANI, M.R. – GUIDA, G. – IOELE, M. (2017): Evaluation of leather cleaning with a rigid hydrogel of gellan gum on two composite Amharic shields from the Museo Nazionale Preistorico Etnografico „Luigi Pigorini”, Rome. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 82-86.
- ROSSATO, S. – ROBINET, L. – LATTUATI-DERIEUX, A. (2020): Evaluation of leather cleaning with rigid gels on the Faust's Bible from the French Cinémathèque (Paris): Comparison between Agarose and HWR/Nanorestore Gel®. In: ICOM Leather and Related Materials Working Group Newsletter 9, 2020. pp. 9-10.

- TÍMÁRNÉ DR. BALÁZSY Á. (1993): Műtárgyak szerves anyagainak felépítése és lebomlása. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest.
- TÓTH B. (1982): A magyar tímárságok börgyárak-ká alakulásának folyamata (1848-1918) In: Technikatörténeti Szemle 13. pp. 179-181.
- TÍMÁRNÉ DR. BALÁZSY Á. (1994): Komplexképzők a festett műtárgyak tisztításában. In: Műtárgvédelem 23. Szerk. Török Klára. Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest, pp. 31-40.
- YARNAKDEE, S. – BENJAKUL, S. – KINGWASCHARAPONG, P. (2015): Physico-chemical and gel properties of agar from Gracilaria tenuistipitata from the lake of Songkhla, Thailand, In: Food Hydrocolloids, Vol. 51. pp. 217-226.
- WOLBERS, R.: Terminology and properties of selected gels. In: Gels in Conservation of Art. Angelova, L.V. – Ormsby, B. – Townsend, J.H. – Wolbers, R. (Eds.), Archetype Publications, London, pp. 381-394.

*Katalin Orosz DLA*

Artist-restaurator hârtie-piele  
Muzeul Național Maghiar  
Centrul Național de Restaurare  
și Formare a Restauratorilor  
1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.  
Tel.: + 36-20-423-4769  
E-mail: orosz.katalin@hnm.hu

*Zsuzsanna Várhegyi*

Artist-restaurator hârtie-piele  
Muzeul Național Maghiar  
Centrul Național de Restaurare  
și Formare a Restauratorilor  
1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.  
Tel.: + 36-70-457-6018  
E-mail: varhegyizsu@gmail.com

LISTA FOTOGRAFIILOR

- Foto 1.* Bucată transparentă de gel gellan (a) și bucată opacă de gel agar (b) peste hârtie manuală din cârpe.
- Foto 2.* Secțiunea transversală a gelului agar (a) și a gelului gellan (b) după 90 de minute.
- Foto 3.* Haloul de apă înainte de tratament (a), cu inel protector din ciclododecan (b), haloul de apă după tratament (c).
- Foto 4.* Gel gellan cu apă de la robinet (a) și gel gellan alcalin (b) pe câte o porțiune a gravurii.
- Foto 5.* Marginea haloului de apă a apărut pe foaia de gel.
- Foto 6.* Tratarea cu diferite geluri a suporturilor afectate de coroziunea cernelii ferogalice. Din stânga spre dreapta: gellan+fitat, gellan+bază, agar+fitat.
- Foto 7.* Manuscris de pergament înainte de (a) și după (b) îndepărtarea unei etichete de hârtie.
- Foto 8.* Eliminarea coroziunii cu gel agar cu agent de complexare (a), suprafața după tratament (b).

*Traducere:* Karola András,  
Júlia András-Tövissi, Márta Guttmann