

EFICIENȚĂ MAXIMĂ PRIN FOLOSIREA SCHIMBĂTORILOR DE IONI

MÁTHÉ KIS RÓLÁND

Uneori generoasă, alteori capricioasă, natura a creat dar a știut să și distrugă. Creator material, omul, a încercat să folosească generozitatea ei sau să-i împiedice capriciile distructive. Restauratorii prin excelență prin știință și studiu sînt preocupați să-i încetinească, dacă nu pot stopa în totalitate efectele distructive în timp.

Metoda folosirii schimbătorilor de ioni, a făcut obiectul unor studii începute din 1905 de savantul Gans, R. (creatorul rășinilor sintetice), preluate apoi și definitive în 1935 de către Adams, B. A. și Holmes, E. L.

Pînă la acest moment însă, istoria mai cunoscuse efectul folosirii schimbătorilor de ioni în natură, știut fiind efectul pe care îl are lemnul uscat (vezi celuloza) asupra ionilor de magneziu.

Biblia ne lasă un asemenea experiment în versetul 2,15, în care Moise va transforma apa amară, prin aruncarea unor lemne uscate, în apă bună de băut atît de necesară poporului său.

În ultima vreme cercetătorii nu se limitează numai la descrieri morfologice, ci caută să studieze multilateral orice obiect, să-i lămurească metodele de elaborare, istoricul, și, pe cît este posibil, și istoria societății care l-a creat. În asemenea cercetări trebuie aplicate toate realizările noi ale științei, cu eficiență maximă însă, a tuturor modalităților de restaurare.

Unul dintre primii cercetători care au introdus în restaurare metoda folosirii schimbătorilor de ioni a fost Organ, care a încercat să elimine carbonații — în cazul plumbului.

Mai vechi sau mai noi, metodele electrolitice și chimice folosite pînă acum pentru îndepărtarea produșilor de coroziune, au cunoscut o ușoară desuetudine fiind preferate metodele stabilizării inhibiției și a creării unor condiții de microclimat optime. Îndepărtarea patinei, a stratului de coroziune poate însemna pierderea unor eventuale indicații privind istoria, uzul obiectului și posibilitatea efectuării de analize.

Aceasta este motivația pentru care restauratorii caută metodele prin care să afecteze cît mai puțin starea obiectelor asigurîndu-le sănătatea și longevitatea.

Metoda folosirii schimbătorilor de ioni s-a demonstrat a fi eficientă și cu rezultate imediate, răspunzînd cel mai bine cerințelor moderne de restaurare.

Prin definiție, schimbătorii de ioni sînt substanțe ce funcționează ca acizi, săruri sau baze ionizate, necombinate, care își pot schimba ionii acizilor și bazelor ce se găsesc într-o soluție.

Schimbătorii de ioni, de obicei sînt compuși sintetici de natură organică, cu un schelet inactiv ionizabil, purtînd radicali activi ionizați.

Schimbătorii de ioni se împart în două grupe :

1. Schimbători cationici (cationiți) : care schimbă cationii dintr-o soluție cu cationii sau anionii aflați pe scheletul lor.

2. Schimbătorii anionici (anioniți) : care schimbă anionii dintr-o soluție cu anionii aflați pe scheletul lor.

Scheletul schimbătorilor cationici (cationiților) au o structură macromoleculară cu un conținut poliacid, nemiscibil, și sînt purtătorii ionilor de hidrogen fixați chimic, ce se pot schimba cu cationii aflați într-o soluție.

De asemeni, scheletul schimbătorilor anionici (anioniți) este macromolecular policondensat, nemiscibil și este purtătorul de anioni mobili, capabili oricînd de un schimb ionic.

Pentru o mai ușoară înțelegere, să studiem reacțiile care au loc în timpul schimbului ionic.

Scheletul cationiților policondenși îl vom nota cu Rc, iar scheletul de bază al anioniților cu Ra.

Dacă schimbătorul cationic intră în reacție cu o soluție de săruri, cationii acestora se vor lega pe scheletul schimbătorului și vor lua locul hidrogenului.

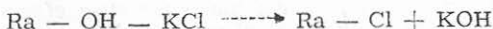


În acest caz, putem spune că schimbătorul cationic se află în ciclu de hidrogen, adică ionul mobil ce poate fi schimbat este hidrogenul.

În schimbătorul cationic, locul hidrogenului este luat de alți cationi, în reacția de față, de potasiu, iar schimbul ionic este practic terminat, schimbătorul fiind „epuizat“.

Acești schimbători cationici (cationiți) pot fi regenerați și folosiți din nou sub forma lor inițială de hidrogen. Schimbătorii cationici, în ciclul de hidrogen totdeauna se regenerează cu acizi diluați cum ar fi : acid azotic (HNO_3), acid clorhidric (HCl), sau acid sulfuric (H_2SO_4).

În cazul schimbătorilor anionici, anionii mobili intră în reacție cu anionii soluțiilor după următoarea schemă :



Schimbătorii anionici lucrează după același principiu.

Ionii hidroxil (OH^-) de pe schimbătorul anionic sînt desprinși și schimbați cu anionii din electrolit.

Regenerarea schimbătorului anionic are loc după același principiu ca în cazul schimbătorilor cationiți.

În cazul schimbătorilor anionici, regenerarea se face cu baze diluate (NaOH). Reacția începe întotdeauna în mediu apos cu pH neutru. Cu începerea reacției, apa distilată va deveni bazică sau acidă.

Schimbătorii cationici în ciclul hidrogen vor elibera acizi, deci pH-ul soluției se va deplasa spre domeniul de aciditate, iar schimbătorii anionici vor elibera baze, domeniul pH-ului va fi alcalin.

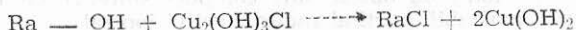
Legarea ionilor dintr-o soluție de scheletul schimbătorilor anionici va depinde și de afinitatea chimică. Dacă afinitatea ionului din soluție va fi mai mare decît afinitatea ionului mobil de pe schimbător, atunci va avea loc reacția de schimb.

În cazul obiectelor executate din bronz, cupru, compușii acestora — care de obicei nu se dizolvă în apă — intrînd în contact cu schimbătorul cationic, vor elibera cantități mici de ioni de cupru. Acești ioni de cupru, vor fi legați de schimbători, în urma acestei acțiuni echilibrul se va deplasa și din nou ionii de cupru se vor dizloca.

Să privim reacția chimică :



În cazul anioniților reacția va fi :



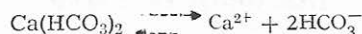
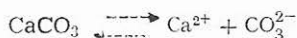
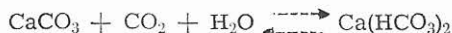
Cu ajutorul schimbătorilor cationiți putem elimina de pe suprafața obiectelor din bronz, argint și aur, toate combinațiile nedorite ale cuprului, indiferent că sînt nobile (atenție!) sau nu. Rezultatul este creșterea acidității apei și scăderea pH-ului.

În cazul schimbătorului anionic are loc creșterea bazicității și ridicarea pH-ului spre domeniul alcalin.

Același procedeu are aplicabilitate și pentru obiectele de piatră-marmoră, supuse degradărilor de microclimat.

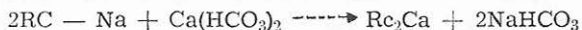
Piesele de marmoră, în timp, se acoperă cu depuneri dintre care carbonații și bicarbonații de calciu sînt în cea mai mare proporție.

În timp pot avea loc reacțiile :



Astfel, obiectele de marmoră îngropate se acoperă cu un strat (de grosimi diferite) de CaCO_3 amorf, greu solubil. Solubilitatea CaCO_3 este de 1,3 mg. la 100 ml. apă la 20°C.

Pentru îndepărtarea acestui strat se pot folosi rășini schimbătoare de ioni. Solubilitatea mică a CaCO_3 este suplinită de posibilitatea reacției de transformare a acestuia în CaHCO_3 sub influența CO_2 atmosferic. Rășinile cationice (cationiții) au capacitatea de a elimina ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} prezenți într-o soluție cu care intră în contact. Reacțiile ce stau la baza acestui transfer sînt :



În cazul obiectelor combinate (textile cu fire metalice, piele cu metal etc.) folosind schimbătorii de ioni se obțin rezultate mai bune decît cu complexon III.

Metodele de restaurare prezentate pînă acum, demonstrează marele avantaj al schimbătorilor de ioni, față de celelalte, metode, întrucît produșii de coroziune, suferă numai o transformare din punctul de vedere chimic, devenind din compuși activi — compuși inactivi.

Lucrarea se constituie într-o pledoarie pentru deplasarea preferințelor restauratorilor spre metodele realiste ale stabilizării inhibiției și a găsirii celor mai bune condiții de microclimat.

Practica restaurării și metodele discutate în lucrarea de față ne conduc la următoarele argumente privitoare la folosirea schimbătorilor de ioni :

1. Schimbătorul nu intră în combinație chimică cu metalul.
2. Prin înlocuirea repetată a apei distilate se obțin condiții neutre de lucru, din punctul de vedere al pH-ului.
3. Se poate folosi cu bune rezultate în restaurarea obiectelor combinate care nu permit utilizarea substanțelor chimice.
4. Se utilizează optim și în cazul textilelor cu urme de oxid (cationi sau rășini combinate) de fier, bronz, cupru.
5. Metoda aplicată la temperaturi ridicate, la radiații infraroșii sau pe baie de apă, face vizibile rezultatele mult mai repede. Menționăm că experiențele au fost făcute pe mătase cu fir de aur, piele, respectîndu-se cu strictețe datele indicate de fabricant cu privire la limitele de temperatură.
6. Utilizarea ca regenerator a hidroxidului de sodiu, în diluție de 5% (anioniți) și a acidului acetic, clorhidric, sulfuric în diluție de 3—5% (cationiți). După regenerare schimbătorii de ioni trebuie readuși la un pH neutru prin spălări repetate (trecerea acidului regenerator va fi urmată de spălare cu apă distilată).
7. Deși este o operațiune de durată prezintă avantajul, de a nu impune o supraveghere continuă. Se recomandă ca în perioadele mai mari de timp lipsite de supraveghere, procesul să continue în stare alcalină (anionic).

8. Rășina trebuie distribuită periodic prin rotire așa încît să activeze la întreaga ei valoare obiectul în cauză, avînd grijă să se păstreze integritatea gră-nulelor pentru a nu le scădea eficacitatea lucrativă.

9. Neutilizarea substanțelor acide simplifică procesul de neutralizare, redu-cîndu-l la spălări în apă distilată.

10. Metoda se recomandă și datorită prețului de cost scăzut al substanțelor care sînt ușor de procurat.

Studiată și verificată practic metoda restaurării avînd la bază schimbătorii de ioni, poate răspunde tuturor exigențelor specialiștilor în restaurare, apropiindu-se de condițiile viitorului „rezultate maxime cu investiții minime“.

HÖCHSTE WIRKSAMKEIT — MITTELS VERWENDUNG DER IONENWECHSLER

Zusammenfassung

Es wird im Allgemeinen ein Abstandnehmen von den bis jetzt verwendeten elektrolytischen und chemischen Methoden für die Entfernung der Korrosionsprodukte und eine Näherung der Vorzüge zu den Methoden der Stabilisierung der Inhibition, wie auch zu dem Schaffen optimaler Ambientebedingungen festgestellt. Die Entfernung der *patina*, der Korrosionsschicht u.a. kann zugleich zum Abhand-enkommen eventueller Einsichten, die Geschichte, den Zweck des Gegenstandes betreffend, und der Möglichkeit, Analysen durchzuführen, beitragen.

Die einzige Methode, die sich als wirksam erwiesen hat, ist die Verwendung der Harze, die einen Ionenwechsel veranlassen.

Mit Hilfe des Ionenwechsels können wir von der Oberfläche der Gegenstände aus Bronze, Silber und Gold alle unerwünschten Kupferkombinationen entfernen, ohne Rücksicht darauf, ob sie edel sind oder nicht.

Dieselbe Methode kann auch für die Stein- oder Marmorgegenstände be-nützt werden, die den Mikroklimatzerstörungen anheimfielen.

Die in der vorliegenden Arbeit angeführten Restaurierungsmethoden beweisen den grossen Vorteil des Ionenwechsels im Vergleich mit den anderen Methoden, davon ausgehend, dass die Korrosionsprodukte nur von chemischem Standpunkt aus einer Verwandlung unterworfen werden, so dass sie aus reaktionsfähigen in reaktionsunfähige Bestandteile verwandelt werden.

BIBLIOGRAFIE

1. Mica enciclopedie de chimie, București, 1974.
2. Műanyagok a műtárgyvédelemben, Budapest, 1978.
3. Matteini, M.; Moles, A., KINETIC CONTROL OF THE REACTIVITY OF SOME FORMULATIONS UTILIZED FOR THE CLEANING OF BRONZE WORKS OF ART, Congresul I.C.O.M., Ottawa, 1981.
4. M.K. Nikitin, O. Vasiljeva, T.P. Golubova, S.A. Sadrin, REMOVAL OF COPPER SALTS OFF THE MARBLE, Congresul I.C.O.M., Ottawa, 1981.
5. Plenderleith, H.J. The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair and Restoration, London, Oxford University Press, 1957.
6. Stambolov, T. Korrosion und Konservierung metallener Altertümer und Kunstgegenstände, Weimar, 1976.
7. Múzeumi műtárgyvédelem, Budapest, 1970.
8. UHLEIN, ERHARD, Römpp. Kémiai Kislexikon, Budapest, 1973.