

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی کربنات)

ورونیکو روچون و اولفا بلهاج

ترجمه: فرشته ابراهیمی

چکیده:

یکی از بزرگترین مشکلات به وجود آمده برای کاغذ، اسیدی شدن آن است که این مشکل بر اثر عوامل متعددی همچون ساختار درونی و مواد تشکیل دهنده آن، نگهداری نامناسب، شرایط و عوامل محیطی، آلودگی های جوی به وجود می آید. حفاظت گران کاغذ برای جلوگیری از پیشرفت فرایند اسیدی شدن کاغذ از روش های مختلفی استفاده می کنند. در این مقاله روش اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی کربنات) و واکنش های انجام شده برای ایجاد این محلول ها توضیح داده شده است.

کلیدواژه ها

کربنات کلسیم، اسیدزدایی، هیدروژن کربنات، بی کربنات.

آرشیو ملی، سال چهارم، شماره اول، بهار ۱۳۹۷، شماره پیاپی ۱۳؛ صص: ۱۵۴-۱۵۹

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی کربنات)^۱

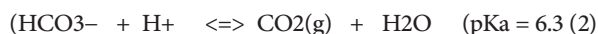
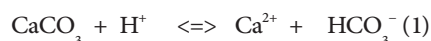
ورونیکو روچون و اولفا بلهاج | ترجمه: فرشته ابراهیمی^۲

مقدمه:

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم تا حد زیادی در حوزه حفاظت از کاغذ مؤثر بوده است، اما معمولاً توسط حفاظت گران کاغذ به خوبی درک نمی شود و این عمدتاً به دلیل استفاده از محلول های اسیدی نقطه ای است که در رویکرد اول مبهم به نظر می رسد. هدف از این مقاله یادآوری اصل اساسی درمان و برخی از نکات برجسته در زمینه علم شیمی است.

چرا کربنات کلسیم به عنوان یک بافر عمل می کند؟

کربنات کلسیم (CaCO_3) معمولاً در سنگ ها و خاک ها به صورت کانی های مختلف یافت می شود، از جمله: کلسیت (سه وجهی)، آراگونیت (ارتورومبیک)، واتریت (شش وجهی). عمدتاً از این ماده در ساخت کاغذ استفاده می شود که باعث سفید شدن کاغذ نیز می شود. علاوه بر این تأثیر مثبت، روی پیر شدن کاغذ به عنوان یک بافر pH عمل می کند. این تأثیر عمدتاً مربوط به این واقعیت است که کربنات کلسیم قادر به مصرف پروتون ها از طریق واکنش های زیر است:



واکنش های (۱) و (۲) نشان می دهد که کربنات های (CO_3^{2-}) می تواند به هیدروژن کربنات

1. Véronique Rouchon & Oulfa Belhadj, Calcium Hydrogen Carbonate (Bicarbonate) Deacidification: Journal of Paper Conservation (2016), Vol 17, NOS 3-4, pp. 125-127.

۲. کارشناسی ارشد شیمی. کارشناس

آزمایشگاه شیمی، سازمان اسناد و کتابخانه

ملی ایران؛

ebrahimifereshteh@yahoo.

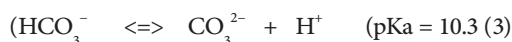
com



(HCO₃⁻) تبدیل شده و در نهایت تبدیل به دی‌اکسیدکربن گازی (CO₂) شود^۱. همچنین کربنات کلسیم به عنوان محلول قلیایی محسوب می‌شود که قادر است پروتون را مصرف کرده و از اسیدی شدن کاغذ جلوگیری کند. با این حال، هنگامی که به عنوان یک بافر عمل می‌کند، خود مصرف می‌شود؛ به این معنی که، وقتی کاغذ به طور پیوسته در معرض عوامل اسیدی (آلاینده‌های اسیدی، اکسیداسیون گروه‌های کربونیل که منجر به تولید کربوکسیلیک‌اسیدها می‌شود و غیره) قرار بگیرد، تأثیر آن برای زمان محدودی باقی می‌ماند.

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (CHC) به چه معناست؟

کربنات هیدروژن (HCO₃⁻) که بی‌کربنات نیز نامیده می‌شود، یک ترکیب آموتر است که به عنوان یک باز از طریق واکنش (۲) و یا به عنوان یک اسید از طریق واکنش (۳) رفتار می‌کند.



هنگامی که کاغذهای اسیدی در محلول‌های (CHC) غوطه‌ور هستند، پروتون‌های ناپایدار از طریق واکنش (۲) از کاغذ حذف می‌شوند. در همین حال، یک منبع کوچک قلیایی از کربنات کلسیم که معروف است و در مقاله نیز آمده است و محصول واکنش (۳) نیز می‌باشد، کربنات را تشکیل می‌دهد (CO₃²⁻) و از طریق واکنش (۴) رسوب می‌کند.



این رسوب به طور عمده مربوط به کلسیت است، زیرا در میان چندین مؤلفه مختلف کربنات کلسیم (کلسیت، آراگونیت و واتریت) در حالت عادی، شرایط ترمودینامیکی پایداری دارد.

مزیت استفاده از تعادل شیمیایی برای اسیدزدایی با (CHC)

باید توجه داشته باشید که واکنش‌های (۱) تا (۴) با هم مطابقت دارند، در واقع این تعادل شیمیایی هم شامل واکنش‌های مستقیم (>=) و هم شامل واکنش‌های معکوس (<=) می‌شود. این تعادل می‌تواند در جهت‌های مختلف بر اساس مواد شیمیایی که از ابتدا حضور دارند، جابه‌جا شود. برای مثال، در محلول‌هایی با pH پایین، غلظت پروتون‌ها بالا است که کربنات کلسیم به مصرف آن‌ها کمک می‌کند. در نتیجه، واکنش مستقیم (>=) از تعادل (۱) غالب است. توضیح بالا در مورد حلالیت کربنات کلسیم در محلول اسیدی می‌باشد. در مقابل، هنگامی که pH نسبتاً بالا است، معکوس واکنش (<=) مطلوب است، زیرا پروتون‌ها به تدریج

۱. در حقیقت دی‌اکسیدکربن حل‌شده (CO₂) از طریق واکنش A توسط آب حل شده است و تشکیل کربوکسیلیک اسید (H₂CO₃) می‌دهد، یک مولکول بسیار ناپایدار است که پروتون را از طریق واکنش‌های B آزاد می‌کند. همچنین واکنش (۲) می‌تواند به عنوان مجموع دو واکنش A و B دیده شود که هر دو شامل اسید کربوکسیلیک (H₂CO₃) است.

$$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$$

$$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \quad (\text{pKa} = 3.6) \quad (\text{B})$$
همان‌طور که تثبیت استقرار واکنش (A) بسیار ضعیف است، اسیدکربنیک بسیار کمی در محلول اشباع CO₂ تشکیل شده است. H₂CO₃ باید به عنوان مولکول واسطه و ناپایدار در نظر گرفته شود که به آسانی به محلول دی‌اکسیدکربن و آب تجزیه می‌شود. بنابراین نوشتن واکنش (۲) معمولاً به واکنش (A) و (B) ترجیح داده می‌شود.



هستند که گفته می‌شود «گم شده». جداسازی کربنات کلسیم بیش از این امکان‌پذیر نیست. در عوض اگر یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) و کربنات هیدروژن (HCO_3^-) به‌طور هم‌زمان وجود داشته‌باشند، به‌سرعت به کربنات کلسیم رسوب خواهند کرد. قاعده کلی چگونگی اسیدزدایی (CHC) در حقیقت آن است که واکنش‌های (۱) به (۴) در تعادل هستند، می‌توانند در یک یا چندین مرحله جانشین یکدیگر شوند که در فرایند مرحله‌ای مطرح شده است.

برای آماده‌سازی محلول اسیدزدایی، واکنش مستقیم ($\Rightarrow$) از تعادل (۱) ابتدا در نظر گرفته شده است: با توجه به این واقعیت که حلالیت محلول‌های (CHC) هنگامی که پروتون‌ها وجود دارند، خیلی بالاست، این محلول‌ها از حل شدن کربنات کلسیم در یک اسید متوسط به‌دست می‌آیند. به‌منظور جلوگیری از اضافه‌شدن موادشیمیایی خارجی، با حل کردن گاز دی‌اکسیدکربن (CO_2) در آب خالص، یک اسید متوسط تهیه شده است. در نتیجه، غلظت بالایی از محلول دی‌اکسیدکربن سبب معکوس‌شدن واکنش ($\Leftarrow$) از تعادل (۲) خواهد شد که منجر به تشکیل پروتون‌ها و کربنات هیدروژن می‌شود.

چطور می‌توانیم محلول (CHC) تهیه کنیم؟

آماده‌سازی محلول‌های اسیدزدایی: حدود یک گرم کربنات کلسیم جامد را در یک لیتر آب اشباع‌شده از دی‌اکسیدکربن (CO_2) حل می‌کنیم. در شرایط آزمایشگاهی، محلول‌های غنی‌شده از CO_2 با حباب گاز CO_2 به‌دست می‌آید؛ اما انجام‌دادن این روش آماده‌سازی سخت و دشوار است. در کارگاه حفاظتی، می‌توان از آب گازدار که حاوی CO_2 حل‌شده است، به‌عنوان یک جایگزین مناسب استفاده کرد. در صورتی که به مقدار کمی آب نیاز باشد، بطری‌های آب گازدار تهیه‌شده از بازار کافی است. در این مورد، باید آبی انتخاب شود که علامت تجاری آن شامل بالاترین مقدار از کربنات هیدروژن و کمترین مقدار موادشیمیایی باشد. یکی دیگر از گزینه‌ها، استفاده از آب آشامیدنی خانگی است. اگر آب با سیستم تصفیه آب ترکیب شده باشد، این امر امکان تهیه حجم بیشتری را فراهم می‌کند و می‌توان ترکیبات شیمیایی محلول در آن را بهتر کنترل کرد. بدین ترتیب، برای محدود کردن انتشار گاز CO_2 در حین شروع کار، بطری‌ها باید در یک مخزن سرد نگهداری شوند و قبل از استفاده نباید تکان داده شوند. کربنات کلسیم اضافه‌شده باعث ایجاد حباب‌های گازدار دی‌اکسیدکربن می‌شود. برای محدود کردن این انتشار، بطری‌ها باید بلافاصله پس از افزوده‌شدن کربنات کلسیم محکم بسته شود و یک شبانه‌روز به آن فرصت داده شود. پس از آن بیشتر پودر کلسیم حل شده است. حل شدن کربنات کلسیم به غلظت اولیه دی‌اکسیدکربن حل‌شده و همچنین سیستم



مورد استفاده برای آماده سازی محلول ها بستگی دارد. اغلب، این محلول کامل نیست و برخی از پودرها اغلب در ته بطری باقی می ماند. این نکته برای حفاظت گران کاغذ مبهم است زیرا به طور مستقیم کیفیت محلول اسیدزدایی را مورد سؤال قرار می دهد. اگر کربنات کلسیم به طور کامل حل نشود، آیا این به معنای آن است که پیش از اضافه شدن کلسیم، آب استفاده شده است یا آنکه دی اکسید کربن به اندازه کافی حل نشده است؟ برای ارزیابی اصول و قواعد آماده سازی، توصیه می شود که غلظت محلول کربنات کلسیم حل شده در آب چک شود که بالای 0.8 g L^{-1} یا 800 ppm باشد. این کار را به راحتی می توان با کیت رنگ سنجی انجام داد (Belhadj & Rouchon, 2017).

هنگامی که بطری ها به طور کامل پلمپ شوند، می توان قبل از استفاده آن ها را برای زمان طولانی ذخیره کرد. محلول اسیدزدایی با ذرات شناور روی آب که با کج کردن آرام بطری به دست می آید، رابطه دارد. این محلول باید فوراً بعد از جمع آوری شدن استفاده شود و pH آن باید ۵٫۵ تا ۶ باشد.

محلول اسیدی برای اسیدزدایی، چگونه باید باشد؟

فرایند اسیدزدایی متشکل است از غوطه ور کردن کاغذ مورد درمان (pH معمولی بین ۳ و ۴) در محلول CHC برای تقریباً ۱۰ تا ۲۰ دقیقه. بعد بلافاصله، آن را از محلول خارج می کنیم، کاغذ هنوز pH اسیدی دارد. پس از خشک شدن pH تا مقادیر قلیایی (pH ۶ تا ۸، بسته به نوع کاغذ) بالا می رود.

این افزایش pH در طول خشک شدن، ناشی از این واقعیت است که دی اکسید کربن در اتمسفر آزاد شده و سپس از بین می رود. همچنین غلظت دی اکسید کربن محلول کاهش یافته که باعث واکنش مستقیم ($\Rightarrow$) از تعادل (۲) و در نتیجه مصرف پروتون توسط کربنات هیدروژن می شود. همانطور که پروتون ها مصرف می شوند، واکنش معکوس ($\Leftarrow$) از واکنش (۱) افزایش یافته، سبب ته نشینی کربنات کلسیم می شود. در نتیجه، بخشی از کربنات هیدروژن به دی اکسید کربن تبدیل می شود در حالی که بخش دیگر به عنوان کربنات کلسیم رسوب می کند. این دو واکنش می تواند هم زمان رخ دهد، زیرا یون های کربنات هیدروژن در ابتدا توسط دی اکسید کربن و کربنات کلسیم ساخته می شود و همچنین به نسبت یون های کلسیم به مقدار فوق العاده زیادی در دسترس است.

نتیجه گیری:

مطالب فوق کمک می کند تا درک کنیم چرا با وجود این واقعیت که محلول های درمان کننده



اسیدی هستند، کربنات هیدروژن کلسیم برای درمان کارآمد است. علاوه بر این، این روش از همه راه‌های درمان‌کننده قابل‌دسترس برای اسیدزدایی، راحت‌تر است و pH کاغذ را به تدریج از مقادیر اسیدی به قلیایی افزایش می‌دهد. درحقیقت، در طول درمان، هرگز کاغذ در معرض ماده متوسط بسیار قلیایی قرار نمی‌گیرد. این نکته اساساً با درمان‌های اسیدزدایی براساس محلول‌های بسیار قوی ($pH > 9$) متفاوت است. این نکته به‌خصوص زمانی که با نقشه‌ها و نوشته‌های حساس به pH سر و کار داریم، مهم است.

برای مثال، برخی از رنگ‌های مصنوعی که برای مهرها استفاده می‌شود ممکن است در برابر مقادیر متفاوت pH دچار تغییر رنگ شوند. مثال دیگر را می‌توان جوهر آهن مازو بیان کرد. این موضوع به‌خوبی شناخته شده است که وقتی نسخه‌خطی در یک محلول قلیایی قوی نزدیک به خنثی غوطه‌ور می‌شود، خطر محو شدن جوهرهای نسخه موردنظر بسیار بالا خواهد بود.

ما در اینجا قصد نداریم که به‌طور خاص از درمان‌های اسیدزدایی روی نسخه‌های خطی دارای جوهر آهن مازو حمایت کنیم (عمدتاً به‌دلیل آنکه درمان‌های بر پایه آب موجب عوارض جانبی متعددی می‌شود). با این حال، اگر به هر دلیلی، درمان اسیدزدایی با پایه آب روی یک نسخه‌خطی با جوهر آهن مازو پیش‌بینی شده است، استفاده از یک محلول CHC باید به محلول‌های هیدروکسید قلیایی ترجیح داده شود.

منابع:

- Belhadj, O. & Rouchon, V. 2017. Deacidification Solution of Calcium Hydrogen Carbonate: Controlling Calcium Concentration with a Colorimetric Test. Journal of Paper Conservation, 17(3-4):130.

