اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی‌کربنات)

ورونیکیو روچون و اولفا بلهاج
ترجمه: فرشته ابراهیمی

چکیده:
یکی از بزرگترین مشکلات به‌وجود آمده برای کاغذ، اسیدی‌شدن آن است که این مشکل بر اثر عوامل متعددی همچون ساختار درونی و مواد تشکیل‌دهنده آن، نگهداری نامناسب، شرایط و عوامل محیطی، آلودگی‌های جوی به‌وجود می‌آید. حفاظت‌گران کاغذ برای جلوگیری از پیشرفت فرایند اسیدی‌شدن کاغذ از روش‌های مختلفی استفاده می‌کنند. در این مقاله روش اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی‌کربنات) و واکنش‌های انجام‌شده برای ایجاد این محلول‌ها توضیح داده شده‌است.

کلیدواژه‌ها
کربنات کلسیم، اسیدزدایی، هیدروژن کربنات، بی‌کربنات.

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

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم (بی‌کربنات)[1]

ورونیکیو روچون و اولفا بلهاج | ترجمه : فرشته ابراهیمی[2]

مقدمه:

اسیدزدایی با کربنات هیدروژن کلسیم تا حد زیادی در حوزه حفاظت از کاغذ مؤثر بوده است، اما معمولاً توسط حفاظت‌گران کاغذ به‌خوبی درک نمی‌شود و این عمدتاً به‌دلیل استفاده از محلول‌های اسیدی نقطه‌ای است که در رویکرد اول مبهم به‌نظر می‌رسد. هدف از این مقاله یادآوری اصل اساسی درمان و برخی از نکات برجسته در زمینه علم شیمی است.

چرا کربنات کلسیم به‌عنوان یک بافر عمل می‌کند؟

کربنات کلسیم ($CaCO_3$) معمولاً در سنگ‌ها و خاک‌ها به‌صورت کانی‌های مختلف یافت می‌شود، از جمله: کلسیت (سه‌وجهی)، آراگونیت (ارتورومبیک)، واتریت (شش‌وجهی). عمدتاً از این ماده در ساخت کاغذ استفاده می‌شود که باعث سفیدشدن کاغذ نیز می‌شود. علاوه‌براین تأثیر مثبت، روی پیرشدن کاغذ به‌عنوان یک بافر pH عمل می‌کند. این تأثیر عمدتاً مربوط به این واقعیت است که کربنات کلسیم قادر به مصرف پروتون‌ها از طریق واکنش‌های زیر است:

$$CaCO_3 + H^+ \;<=>\; Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (1)$$

$$(HCO3- + H+ \;<=>\; CO2(g) + H2O \quad (pKa = 6.3 \quad (2)$$

واکنش‌های (۱) و (۲) نشان می‌دهد که کربنات‌های (CO_3^{2-}) می‌تواند 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. کارشناسی‌ارشد 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[1]. همچنین کربنات‌کلسیم به‌عنوان محلول قلیایی محسوب می‌شود که قادر است پروتون را مصرف کرده و از اسیدی‌شدن کاغذ جلوگیری کند. بااین‌حال، هنگامی‌که به‌عنوان یک بافر عمل می‌کند، خود مصرف می‌شود؛ به این معنی‌که، وقتی کاغذ به‌طور 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 (HCO_3^-) که بی‌کربنات نیز نامیده می‌شود، یک ترکیب آمفوتر است که به‌عنوان یک باز از طریق واکنش (۲) و یا به‌عنوان یک اسید از طریق واکنش (۳) رفتار می‌کند.

$$(HCO_3^- \quad <=> \quad CO_3^{2-} + H^+ \quad (pKa = 10.3 \ (3)$$

هنگامی‌که کاغذهای اسیدی در محلول‌های (CHC) غوطه‌ور هستند، پروتون‌های ناپایدار از طریق واکنش (۲) از کاغذ حذف می‌شوند. در همین‌حال، 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 (CO_3^{2-}) و از طریق واکنش (۴) رسوب می‌کند.

$$(CO_3^{2-} \quad + \quad Ca^{2+} \quad <=> \quad CaCO_3 \ (s \ (4)$$

این رسوب به‌طور عمده مربوط به کلسیت است، زیرا در میان چندین مؤلفه مختلف کربنات‌کلسیم (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، هنگامی‌که pH نسبتاً بالاست، معکوس واکنش (=>) مطلوب است، زیرا پروتون‌ها به ترتیبی

۱. درحقیقت دی‌اکسیدکربن حل‌شده (CO_2) 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 به‌عنوان مجموع دو واکنش A و B دیده‌شود که هر دو شامل اسیدکربوکسیلیک (H2CO3) است.

(A) $CO_{2(d)} + H_2O <=> H_2CO_3$

$H2CO3 <=> HCO{-}3 + H+ \ (pKa = 3.6) \quad (B)$

همان‌طور که تثبیت استقرار واکنش (A) بسیار ضعیف است، اسیدکربنیک بسیار کمی در محلول اشباع CO2 تشکیل شده است. H2CO3 باید به‌عنوان مولکول واسطه و ناپایدار در نظر گرفته شود که به‌آسانی به‌محلول 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 (<=) از تعادل (۱) ابتدا در نظرگرفته شده است: با توجه به این واقعیت که حلالیت محلول‌های (CHC) هنگامی‌که پروتون‌ها وجود دارند، خیلی بالاست، این محلول‌ها از حل‌شدن کربنات کلسیم در یک اسید متوسط به‌دست می‌آیند. به‌منظور جلوگیری از اضافه‌شدن موادشیمیایی خارجی، با حل‌کردن گاز دی‌اکسیدکربن (CO2) در آب خالص، یک اسید متوسط تهیه شده است.

در نتیجه، غلظت بالایی از محلول دی‌اکسیدکربن سبب معکوس‌شدن واکنش (=>) از تعادل (۲) خواهد شد که منجر به تشکیل پرتون‌ها و کربنات هیدروژن می‌شود.

چطور می‌توانیم محلول (CHC) تهیه کنیم؟

آماده‌سازی محلول‌های اسیدزدایی: حدود یک گرم کربنات‌کلسیم جامد را در یک لیتر آب اشباع‌شده از دی‌اکسیدکربن (CO2) 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. درصورتی‌که 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. بدین‌ترتیب، برای محدودکردن 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 دی اکسیدکربن می‌شود. برای محدودکردن 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.

حل‌شدن کربنات‌کلسیم به غلظت اولیه دی‌اکسیدکربن حل‌شده و همچنین سیستم

موردِاستفاده برای آماده‌سازی محلول‌ها بستگی دارد. اغلب، این محلول کامل نیست و برخی از پودرها اغلب در ته بطری باقی می‌مانند. این نکته برای حفاظت‌گران کاغذ مبهم است زیرا به‌طور مستقیم کیفیت محلول اسیدزدایی را موردِسؤال قرار می‌دهد. اگر کربنات کلسیم به‌طور کامل حل نشود، آیا این به معنای آن است که پیش از اضافه‌شدن کلسیم، آب استفاده شده است یا آنکه دی‌اکسیدکربن به اندازه کافی حل نشده است؟ برای ارزیابی اصول و قواعد آماده‌سازی، توصیه می‌شود که غلظت محلول کربنات کلسیم حل‌شده در آب چک شود که بالای0.8 $g\ L^{-1}$ یا ۸۰۰ ppm باشد. این کار را به‌راحتی می‌توان با کیت رنگ‌سنجی انجام داد (Belhadj & Rouchon, 2017).

هنگامی‌که بطری‌ها به‌طور کامل پلمپ شوند، می‌توان قبل از استفاده آن‌ها را برای زمان طولانی ذخیره کرد. محلول اسیدزدایی با ذرات شناور روی آب که با کج‌کردن آرام بطری به‌دست می‌آید، رابطه دارد. این محلول باید فوراً بعد از جمع‌آوری شدن استفاده شود و pH آن باید ۵٫۵ تا ۶ باشد.

محلول اسیدی برای اسیدزدایی، چگونه باید باشد؟

فرایند اسیدزدایی متشکل است از غوطه‌ورکردن کاغذ موردِدرمان (pH معمولی بین ۳ و ۴) در محلول CHC برای تقریباً ۱۰ تا ۲۰ دقیقه. بعد بلافاصله، آن را از محلول خارج می‌کنیم، کاغذ هنوز pH اسیدی دارد. پس از خشک‌شدن pH تا مقادیر قلیایی (pH ۶ تا ۸، بسته به نوع کاغذ) بالا می‌رود.

این افزایش pH در طول خشک‌شدن، ناشی از این واقعیت است که دی‌اکسیدکربن در اتمسفر آزاد شده و سپس از بین می‌رود. همچنین غلظت دی‌اکسیدکربن محلول کاهش یافته که باعث واکنش مستقیم (=>) از تعادل (۲) و در نتیجه مصرف پروتون توسط کربنات هیدروژن می‌شود. همانطور که پروتون‌ها مصرف می‌شوند، واکنش معکوس (=>) از واکنش (۱) افزایش یافته، سبب ته‌نشینی کربنات کلسیم می‌شود. در نتیجه، بخشی از کربنات هیدروژن به دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌شود درحالی‌که بخش دیگر به‌عنوان کربنات‌کلسیم رسوب می‌کند. این دو واکنش می‌تواند هم‌زمان رخ دهد، زیرا یون‌های کربنات هیدروژن در ابتدا توسط دی‌اکسیدکربن و کربنات‌کلسیم ساخته می‌شود و همچنین به نسبت یون‌های کلسیم به مقدار فوق‌العاده زیادی در دسترس است.

نتیجه‌گیری:

مطالب فوق کمک می‌کند تا درک کنیم چرا با وجود این واقعیت که محلول‌های درمان‌کننده

اسیدی هستند، کربنات هیدروژن کلسیم برای درمان کارآمد است. علاوه‌براین، این روش از همه راه‌های درمان‌کننده قابلِ‌دسترس برای اسیدزدایی، راحت‌تر است و pH کاغذ را به‌تدریج 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 بسیارقوی(pH > 9) متفاوت است. این نکته به‌خصوص زمانی‌که 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 محوشدن جوهرهای نسخه موردِنظر 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). بااین‌حال، 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 داده‌شود.

منابع:

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