

RAPORTUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC

Proiect PCCA – tip 2- nr. 221/2012

Dezvoltarea de materiale neconvenționale și a unei tehnici de tratament în plasmă rece pentru soluții sustenabile în conservarea patrimoniului pe suport de hârtie - (PAPHERCON)

ETAPA I: Dezvoltarea protocolului de cercetare. Materiale și tehnici curente sau în curs de dezvoltare pentru restaurarea și conservarea patrimoniului cultural pe suport papetar

Rezumatul etapei

Obiectivul general al proiectului Paphercon este dezvoltarea, implementarea și validarea unei metode integrate de conservare sustenabilă a documentelor pe suport papetar. Conceptul proiectului constă în cuplarea tratamentului în plasmă rece de înaltă frecvență (HF), ca soluție ne-invazivă de curățire fizică și decontaminare biologică, cu aplicarea la suprafața hârtiei a unor filme pe bază de derivați de chitosan multifuncționali, ca materiale ecologice de consolidare ce conferă și proprietăți de barieră la umiditate și la atacul microbian. Scopul acestei etape este dezvoltarea unui protocol de cercetare viabil care să ghideze activitățile de cercetare din următoarele etape către atingerea obiectivului general al proiectului.

Obiectivele etapei și activitățile aferente:

- A. Definirea priorităților de cercetare în conservarea patrimoniului cultural pe suport papetar
- B. Elaborarea unei proceduri fiabile de evaluare a tratamentelor de conservare
- C. Dezvoltarea protocolului de cercetare.

Activitatea 1.1: Analiza și sistematizarea factorilor care afectează starea de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar

Activitatea 1.2: Evaluarea critică a metodelor clasice și ne-convenționale de conservare

Activitatea 1.3: Studiul privind metodele și tehnicile de analiză ce pot fi aplicate la evaluarea proceselor de degradare a materialelor papetare, precum și a tratamentelor de conservare aplicate acestora

Realizarea obiectivelor:

Obiectivul A: „Definirea priorităților de cercetare în conservarea patrimoniului cultural pe suport papetar” se bazează pe concluziile studiilor de documentare (Activitățile 1.1. și 1.2).

Obiectivele B și C: În cadrul Activității 1.3. s-a realizat documentarea asupra metodelor și tehnicilor de analiză, și au fost elaborate procedura generală de evaluare a tratamentelor de restaurare/conservare și protocolul de cercetare. Realizarea acestor două obiective s-a bazat pe: concluziile studiilor de documentare (1.1., 1.2.) și prioritățile de cercetare stabilite; identificarea metodelor și tehnicilor de analiză care se aplică sau au potențial de aplicare pentru cuantificarea directă sau indirectă a proceselor de degradare a hârtiei; și Planul de realizare a proiectului respectiv, activitățile planificate în etapele II, III, și IV.

Rezultate obținute:

Studii de documentare – 3 (descrise pe scurt în capitolele 1.1, 1.2 și 1.3.2);

Schema generală a procedurii de evaluare a tratamentelor de restaurare/conservare planificate în proiect și *Setul de metode și tehnici de analiză*, alese pentru a fi aplicate de-a lungul derulării proiectului (alegerea are în vedere și dotările/achizițiile de laborator ale fiecărui partener); Procedura de evaluare și setul de metode de analiză vor ghida toate activitățile de cercetare și vor permite realizarea unei baze de date pe parcursul derulării proiectului, care în final vor fi utilizate pentru elaborarea unei proceduri standard de evaluare a metodei de restaurare propusă în proiect;

Protocolul de cercetare, care descrie pas cu pas activitățile de cercetare, materialele și tehnicile ce vor fi utilizate, modul de raportare și diseminare a rezultatelor pentru fiecare partener; Protocolul de cercetare a fost elaborat în acord cu Planul de realizare și Procedura de evaluare propusă, astfel încât să conducă la realizarea obiectivelor proiectului.

Activități de diseminare:

Construcția și lansarea paginii de web a proiectului - www.paphercon.ro;

Comunicări științifice pe tema de cercetarea proiectului: la manifestări științifice internaționale - 4 și la manifestări științifice naționale -3.

Descrierea științifică și tehnică a etapei I

Etapa I: Informații generale

Obiectivul general: Elaborarea protocolului de cercetare care să ghideze activitățile de cercetare din următoarele etape către atingerea obiectivului general al proiectului, plecând de la conceperea unei metodologii de cercetare și evaluare care să permită integrarea de noi materiale și tehnici într-o metodă viabilă și sustenabilă pentru restaurarea/conservarea patrimoniului pe suport papetar.

Obiective specifice:

- A. Definirea priorităților de cercetare în conservarea patrimoniului cultural pe suport papetar
- B. Elaborarea unei proceduri fiabile de evaluare a tratamentelor de conservare
- C. Dezvoltarea protocolului de cercetare.

Activități:

- 1.1. Analiza și sistematizarea factorilor care afectează starea de conservare a obiectelor pe suport papetar
- 1.2. Evaluarea critică a metodelor clasice și ne-convenționale de conservare
- 1.3. Studiul privind metodele și tehnicile de analiză ce pot fi aplicate la evaluarea proceselor de degradare a materialelor papetare, precum și a tratamentelor de conservare aplicate acestora.

1.1 Analiza și sistematizarea factorilor care afectează starea de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar

1.1.1. Oportunitatea studiului

Patrimoniul cultural pe suport papetar este constituit din manuscrise, cărți, corespondență, periodice și alte documente de stocare și transmitere a informației, reprezentând un martor permanent al problemelor existențiale umane, care transmite memoria vie a secolelor trecute și permite regăsirea începuturilor evoluției politice, economice, sociale și culturale definitorii pentru spațiul național și universal. La fel sau chiar mai mult decât siturile naturale și culturale, documentele sunt expuse degradărilor și distrugerilor. Având în compoziție în principal materiale organice, obiectele pe suport papetar sunt instabile din punct de vedere fizico-chimic și supuse în permanență unor procese de degradare care pot conduce la deteriorări ireversibile. Este din ce în ce mai evident faptul că patrimoniul documentar este conservat în condiții adesea inadecvate, care îl condamnă uneori la o distrugere definitivă. În majoritatea cazurilor, măsurile de prezervare sunt luate în ultimul moment sau cu întârziere, înainte ca patrimoniul să dispară pentru totdeauna. În Europa Centrală și de Est, spre exemplu, se estimează că 70-80% din patrimoniul documentar necesită o intervenție imediată [/Ardelean, 2009/](#).

Cauzele deteriorării documentelor pe suport papetar sunt multiple: catastrofele naturale, precum inundațiile sau incendiile, dezastrele provocate de om – accidente sau războaie, dar și deteriorarea progresivă în timp, datorită unui număr mare de factori și adesea datorită neglijenței sau ignoranței cu privire la modalitățile elementare de conservare. Impactul major al factorilor de degradare generează incidența crescută a degradării artefactelor, care impune tratamente individualizate și laborioase de stabilizare a suporturilor celulozice ([Giovannini 1995](#)). În România, Fondul Arhivistic Național, deține circa 1,5 miliarde file de documente, din care aproximativ 75 milioane necesită a fi restaurate în următorii 15-20 ani, fără a lua în calcul documentele care vor suporta în continuare degradări ([Ardelean, 2009](#)).

Proiectul Paphercon propune o abordare nouă a metodelor de conservare din perspectivă științifică și practică, motiv pentru care în această primă etapă de elaborare a protocolului de cercetare, s-a realizat o documentare detaliată privind factorii care afectează starea de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar. Studiul a fost realizat prin contribuția CO – UTIASI, P2-UAIC și P3- CMNM.

1.1.2. Gruparea factorilor care influențează degradarea suporturilor papetare

O primă grupare a factorilor care determină degradarea documentelor pe suport papetar include: *factorii naturali ai mediului ambiant*, *factorii biologici* și *factorii sociali* [/Moldoveanu, 1999; Strlič et al., 2005/](#). **Factorii naturali** se încadrează în două grupe, care se disting prin mecanismele de intervenție în procesele de degradare, și anume: *Grupa factorilor reactivi* în care sunt incluși factori ce se combină atât între ei cât și cu elemente constitutive ale substratului. Din această grupă fac parte umiditatea, oxigenul, gazele poluante (SO₂, NO_x, ozonul, NH₃, etc.) respectiv, factori care generează reacții chimice, fizice sau biologice; *Grupa factorilor de activare* în care sunt incluși factorii care asigură energia de activare necesară proceselor

chimice. Cei mai importanți factori din această grupă sunt temperatura și lumina. Trebuie precizat însă că sfera de acțiune a umidității și temperaturii nu se rezumă la rolul de factori de reacție și respectiv de activare. Ambii factori sunt implicați în mecanismul unor procese complexe de degradare /Moldoveanu, 1999/.

Analiza individuală a efectelor distructive cauzate de diferiți factori asupra patrimoniului pe suport papetar a condus la o abordare mai cuprinzătoare a factorilor de degradare, aceștia fiind clasificați în două categorii **factori endogeni** și **factori exogeni** (Giovaninni 1995; Strlič et. al., 2005, Oprea 2009).

Factorii endogeni (interni) de degradare a hârtiei pot fi clasificați în: ◦ factori *determinați de compoziția hârtiei* - materialul fibros celulozic, materiale de umplere, agenți de înclieiere, diferiți aditivi de tip polimer, săruri, ioni metalici) ; ◦ *factori determinați de condițiile tehnologice de fabricare a hârtiei* - procedee de obținere și înălbire a pastelor fibroase, tratamentele aplicate fibrelor celulozice, metodele de înclieiere în masă, pH-ul mediului de formare, tratamente de suprafață, etc.

Factorii exogeni (externi) care contribuie la degradarea hârtiei în timp sunt: temperatura și umiditatea aerului, iluminarea, poluarea atmosferică, agenți biotici de degradare, și alți factori, cum ar fi dezastrelor naturale (inundații, incendii, cutremure), materialele de scris și tipărit, factorii sociali, etc.

1.1.3. Îmbătrânirea hârtiei: mecanisme de degradare și efectele lor

Atunci când modificările de destrucție sub acțiunea factorilor de degradare se manifestă în timp se vorbește despre un *proces de îmbătrânire a hârtiei*, în urma căruia obiectele își modifică starea de conservare, structura, compoziția, forma, iar proprietățile fizico-mecanice se diminuează progresiv. În timpul procesului de îmbătrânire suportul papetar devine din ce în ce mai fragil și mai vulnerabil, se degradează și în cele din urmă dispare. Rezistența la îmbătrânire a hârtiei, numită și „permanența hârtiei”, este definită de standardul ANSI/NISO Z39.48-1992 ca fiind „abilitatea hârtiei de a dura cel puțin câteva sute de ani fără deteriorări semnificative, în condiții normale de utilizare și depozitare în biblioteci și arhive”. Lipsa de permanență a hârtiei se datorează influențelor interne și externe.

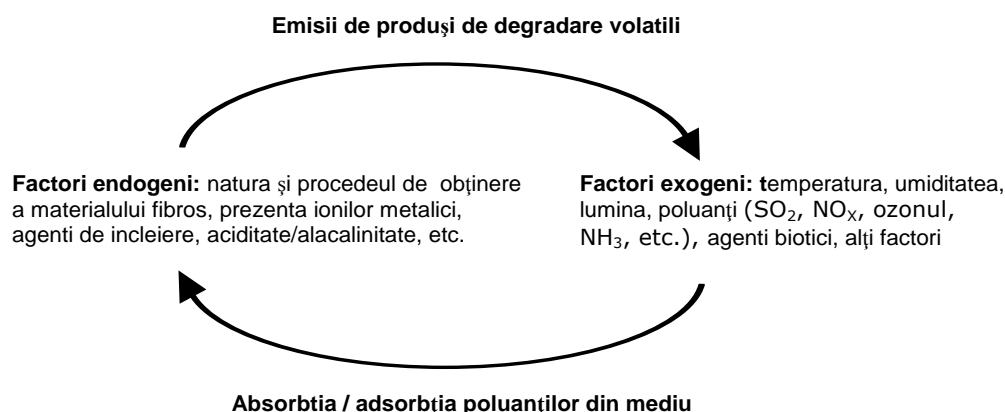


Figura 1: Factorii de degradare a suporturilor papetare și interacțiunile dintre aceștia

Mecanisme de degradare chimică

Degradarea prin hidroliză acidă: Un exemplu tipic de interacțiune între factorii endogeni și exogeni sunt procesele de degradare prin hidroliză acidă, care se datorează acidității din hârtie (generată de sistemul de înclieiere bazat pe clei de colofoniu și sulfat de aluminiu), poluanților acizi din atmosferă (SO₂, NO_x) și este favorizată de parametrii aerului înconjurător (umiditate-temperatură). Acțiunile hidrolitice catalizate acid provoacă degradarea celulozei prin scindare aleatorie a legăturilor semiacetalice, conducând în final la ruperea lanțurilor polimere. Chiar și câteva scindări per moleculă provocă pierderi substanțiale în proprietățile fizico-mecanice ale hârtiei (Shahani and Wilson, 1987).

Degradarea oxidativă: Deși hidroliza acidă este cauza principală pentru deteriorarea celulozei și pierderea permanenței, efectele proceselor oxidative nu pot fi neglijate. Degradarea oxidativă este mult mai complexă și se datorează unor reacții chimice din cele mai diferite, a căror mecanisme nu sunt elucidate în totalitate. Celuloza poate fi oxidată de agenți poluanți din atmosferă (ozon, NO_x, etc.), de urme ale agenților de înălbire rămase de la fabricarea celulozei și chiar de oxigenul atmosferic. Oxidarea cu oxigen atmosferic este catalizată de diferiți acizii, baze și în special, ionii metalelor grele. Un exemplu bine-cunoscut al acestui mecanism este corозиunea documentelor inscripționate cu cerneală fero-galică. Temperatura și

radiații electromagnetice, în special radiațiile UV, au de asemenea un efect de activare a proceselor de degradare oxidativă. Studii recente au arătat că umiditatea catalizează procesele complexe fotochimice prin care lumina transformă celuloza în oxixeluloză.

Degradarea prin „auto-oxidare”: Reacțiile însumate sub termenul de "auto-oxidare" se referă la acțiunea unor acizi organici formați în diferite procese de oxidare a celulozei (acidul acetic, acidul formic, acidul oxalic, etc.) care determină o acidificare suplimentară a hârtiei și respectiv, accelerarea proceselor de degradare hidrolitică. Evident, umiditatea și temperatura sunt factori implicați direct în dezvoltarea proceselor de auto-oxidare.

Efectele degradării chimice

Modificarea proprietăților fizice, chimice, optice datorită proceselor chimice care conduc la (Bigourdan, et al., 2008): scăderea gradului de polimerizare a celulozei ca rezultat al reacțiilor hidrolitice și oxidative; scăderea pH-ului extractului apos ca urmare a formării grupărilor acide; formarea de compuși de culoare închisă proveniți din reacții de degradare a celulozei; transformări ale materialelor de umplere sub acțiunea acizilor (ex. transformarea CaCO_3 u în CaSO_4 ; formarea unor produși organici volatili care accelerează procesele de degradare.

În general se spune că prin îmbătrânire hârtia devine galbenă și fragilă (friabilă), acestea fiind efectele proceselor de degradare chimică care se percep la nivel macro. Îngălbenirea și friabilizarea pot fi evaluate prin măsurarea diferitor proprietăți fizico-mecanice și chimice, care reflectă efectele cumulate datorate atât unor reacții de degradare chimică cât și a o parte din cele biochimice.

Îngălbenirea: Există diverse motive pentru colorarea în galben a hârtiei (creșterea conținutului de galben), dar modificarea de culoare a hârtiei se datorează în principal produselor de oxidare de culoare închisă (ex. derivații de condensare ai furanului) care se formează în proporții tot mai mari odată cu avansarea procesului de îmbătrânire (efectul este extrem de intens în cazul hârtiilor cu conținut ridicat de lignină (pastă de lemn).

Friabilizarea (fragilizarea) hârtiei se produce datorită modificării în timp a raportului dintre rezistența individuală a fibrelor și rezistența legăturilor inter-fibrilare. Rezistența fibrelor individuale scade la îmbătrânire din cauza scindării macromoleculelor de celuloză (depolimerizare) în urma reacțiilor de hidroliză și de asemenea, se formează legături inter-fibre inflexibile datorită grupărilor reactive dezvoltate prin procesele de oxidare a celulozei. Astfel de modificări în rezistența fibrelor și a legăturilor inter-fibrilare pot fi observate cu ușurință la analiza zonei de ruptură a epruvetei după un test de solicitare mecanică. În cazul unei probe de hârtie proaspăt fabricată, fibrele sunt smulse din structură, fără a fi rupte, în timp ce în cazul unei hârtii îmbătrânite se pot observa ruperi ale fibrelor datorită inflexibile formate în procesele de degradare chimică.

Mecanisme de biodegradare

Procesele de biodegradare au contribuții mari la deteriorarea materialelor ce alcătuiesc fondurile bibliotecilor și arhivelor. Cei mai importanți agenți biologici implicați în deteriorarea documentelor pe suport papetar sunt: microorganismele, insectele, rozătoarele (Rakotonirainy, et al, 2009). Biodegradarea implică procese fizice, chimice și biochimice de destrucție a materialului celulozic prin implicarea microorganismelor. Microorganismele cu mare adaptabilitate la condițiile de mediu, bacteriile și fungii generează principalele atacuri care deteriorează suportul celulozic. Biodegradarea implică câteva mecanisme (Tiano 2002; Vornicu 2004):

Biodeteriorarea materialelor celulozice este rezultatul unei acțiuni combinate a factorilor de degradare fizico-chimici care favorizează acțiunea ulterioară a factorilor biologici pe suprafața obiectelor;

Biofragmentarea reprezintă procesul de dezvoltare a populației de microorganisme, implicând secreția enzimatică și producerea de radicali liberi, care generează scindarea macromoleculelor de celuloză în oligomeri, dimeri și monomeri;

Asimilarea conduce la obținerea de energie pentru dezvoltarea ulterioară a microorganismelor, producerea de metaboliți, biomasă și eliberarea în atmosferă de produși organici volatili (Falkiewicz-Dulik et al, 2010).

Biodegradarea se poate produce în mediu aerob sau în mediu anaerob. Viteza reacțiilor este influențată direct de condițiile de microclimat asigurate în spațiile de depozitare și expunere;prezența microorganismelor și a oxigenului, parametrii de microclimat – temperatura și umiditate, existența unui mediu propice reacțiilor chimice.

Efectele biodegradării

Fragilizarea hârtiei: ca și în cazul degradărilor chimice, fragilizarea structurii hârtiei se produce prin reducerea gradului de polimerizare a celulozei și formarea unor grupări reactive ca rezultat al proceselor de hidroliză enzimatică; aceste efecte sunt accentuate și prin scăderea pH-ului hârtiei provocat de produșii acizi ai metabolismului bacterian (acid fumaric, citric, lactic).

Alterări cromatice și pete: Unele microorganisme produc degradarea galotananților care determină decolorarea cernelurilor. De asemenea, multe microorganisme eliberează pigmenți organici de diferite culori în timpul dezvoltării lor, pigmenți a căror structură chimică este caracteristică diferitelor specii de microorganisme; culoarea petelor produse nu depinde numai de compoziția chimică a pigmentilor ci și de alți factori precum: compoziția substratului, prezența elementelor metalice (Fe, Zn, Mg, Cu), pH, condițiile de mediu. Un astfel de efect este *foxingul*, care constă în formarea unor pete mici brun-roșcate pe cărți, documente, și alte diferite suporturi celulozice. Natura acestor pete nu este pe deplin elucidată. Unii autori consideră ca apariția foxingului este provocată de reacțiile chimice dintre urmele de fier (oxid de fier și hidroxid de fier) din hârtie și acizii organici produși de anumite specii de fungi. Apariția foxingului a fost, de asemenea, pusă pe seama speciilor aparținând bacteriilor *Bacillus*, ca agent cauzator deși acest proces degradativ este descris ca fiind și un rezultat al atacului fungic (Flynn, 2008).

1.1.4. Rolul diferitor factori în mecanismele de degradare

Factori endogeni

Așa cum s-a arătat, factorii endogeni (interni) sunt legați în principal de *compoziția hârtiei și de unele condiții tehnologice de fabricare a hârtiei*, care se reflectă în proprietăți diferite ale fibrelor celulozice și/sau în compoziția hârtiei. În esență, acești factori fundamentează proprietățile fizico-mecanice, chimice și de suprafață ale suportului papetar și respectiv, rezistența acestuia la acțiunea factorilor agresivi din mediului ambiant.

Compoziția hârtiei: Principalul component al hârtiei sunt fibrele celulozice, care influențează formarea structurii și proprietățile acesteia prin: natura lor (diferite proprietăți morfologice - fibre textile, din lemn de rășinoase sau foioase, fibre reciclate), prin procedeele de fabricație (dezincrustare chimică, paste mecanice din lemn, paste din cârpe) și tratamentele de înălbire, precum și prin transformările fibrelor în urma proceselor de măcinare. Al doilea component ca pondere în compoziția hârtiilor de scris și tipar este materialul de umplere (caolin, carbonat de calciu, dioxid de titan, talc, ș.a.) care se utilizează pentru îmbunătățirea proprietăților optice și de tipar dar, determină o scădere proporțională a proprietăților de rezistență. Alți componenți ai hârtiilor de tipar se regăsesc în proporții foarte mici și se numesc generic aditivi deoarece au rolul de a ajuta la realizarea sau îmbunătățirea unor proprietăți (Bobu și Popa, 1998).

Fibrele celulozice au rolul principal în durata de viață a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar deoarece sunt supuse acțiunii directe a factorilor de degradare. *Substituirea celulozei din fibre textile cu celuloza din lemn* a condus la reducerea considerabilă a duratei de viață a documentelor de patrimoniu. Procesele chimice utilizate pentru separarea celulozei de ceilalți componenți ai lemnului sau pentru înălbire determină schimbări importante ale compoziției chimice ale celulozelor pentru fabricarea hârtiei și respectiv o sensibilitate mai mare la acțiunea de degradare a factorilor externi.

Tehnologia de fabricație: Principalele procese tehnologice care au influență asupra proprietăților hârtiei sub aspectul conservării sunt: măcinarea fibrelor celulozice, înclieirea care determină indirect pH-ul și conductivitatea apei de fabricație, balanța aciditate/alkalinitate, uscarea și tratamentele de suprafață. Trecerea la începutul anilor 1800, de la producția manuală la fabricația industrială a hârtiei coincide cu introducerea procedurii de înclieiere în sistem clei de colofoniu/ $Al_2(SO_4)_3$ (sulfat de aluminiu). În prezența umidității din hârtie, sulfatul de aluminiu hidrolizează și formează acid sulfuric care inițiază procesele de degradare hidrolitică a celulozei și accelerează procesele de îmbătrânire naturală a hârtiei. Fabricarea hârtiei în mediu acid a rămas dominantă până la sfârșitul 1990 și marchează negativ viața documentelor pe suport de hârtie fabricată de-a lungul ultimelor 150 ani (Giovaninni, 1995; Ardelean 2009).

Multe studii evidențiază că documentele pe hârtie fabricată în perioada 1850 – 1990, care corespunde cu trecerea la producția industrială a hârtiei ce a implicat schimbările evidențiate anterior, prezintă o stare accentuată de degradare. Situația este alarmantă dacă se are în vedere că aceste documente reprezintă aproximativ 80% din totalul celor conținute în colecțiile muzeelor, arhivelor și bibliotecilor din întreaga lume (Kojewskia 2010).

Factori exogeni

Reacțiile de degradare chimică și unele degradări fizice ale documentelor pe suport papetar rezultă din interacțiunea anumitor elemente din structura și compoziția hârtiei cu diferiți factori legați de mediul înconjurător, așa cum sunt: umiditatea și temperatura aerului, lumina, poluarea atmosferică, factori biotici și alte categorii de factori. Rezultatele acestor interacțiuni se reflectă în deteriorarea ireversibilă a rezistenței mecanice, a stabilității fizice și chimice, a caracteristicilor optice și în general, a calității obiectelor de patrimoniu.

Temperatura și umiditatea: Creșterea umidității atmosferice și creșterea temperaturii conduce la accelerarea ritmului de îmbătrânire a fibrelor celulozice. O scădere bruscă a temperaturii va duce la o creștere rapidă a % UR, cu apariția apei condensate și apariția atacului microbiologic și a altor efecte nedorite datorate excesului de umiditate. Umiditatea este implicată de asemenea în dezvoltarea unor procese de auto-oxidare. Creșterea temperaturii determină intensificarea vitezei reacțiilor de degradare chimică. Ca rezultat al higroscopicității hârtiei, unele proprietăți fizice: stabilitatea dimensională, rezistența la tracțiune, rezistența la duble îndoiri sunt afectate sensibil de condițiile de mediu în care este depozitată hârtia. Când conținutul de apă în hârtie este mai mic de 3% moleculele sunt practic immobilizate, dar la un conținut de apă mai mare de 9%, există o fază condensată care devine disponibilă pentru toate reacțiile chimice. Reacțiile de degradare hidrolitică încep în domeniul amorf al fibrelor celulozice, unde conținutul de apă poate atinge 18%.

Iluminarea: Spectrul de emisie a unei surse de iluminat naturale sau artificiale afectează aproape toate componentele obiectelor pe suport celulozic din arhive, colecții muzeale și biblioteci: hârtia, materialele de scris și decorare. Absorbția radiațiilor transmise în suporturile papetare este influențată direct de compoziția hârtiei - materiale de înclieiere, lignină, pigmenți minerali, aditivi de tip polimer și diferite impurități. Astfel, aceste materiale pot fi implicate în reacțiile de degradare foto-oxidativă a celulozei deoarece energia absorbită de acești sensibilizatori este transferată celulozei și amorsează mecanismele de degradare. Destrucția fotochimică se manifestă prin fotoliză, oxidare, formarea de grupe cromofore și transformări la nivel supramolecular. Reacțiile fotochimice ale celulozei și sunt puternic influențate de lungimea de undă a radiației, prezența oxigenului, umiditate, și impuritățile prezente (lignină, coloranți, ioni metalici) și de temperatură (Hon 1976).

Poluarea atmosferică: Sensibilitatea documentelor de arhivă la acțiunea diferiților poluanți depinde atât de structura fizică și chimică a documentelor cât și de factorii climatici, în special de temperatură și umiditate relativă. Hârtia este capabilă să absoarbă contaminanți gazoși: dioxid de sulf, oxizi de azot și ozon. Datorită prezenței umidității reziduale în hârtie, oxizii de sulf și oxizii de azot conduc la formarea de acizi care inițiază procesele de degradare hidrolitică a celulozei. Acizii formați pot reacționa de asemenea cu pigmenții organici și anorganici din stratul pictural al manuscriselor, conducând astfel la modificări ireversibile de culoare. Pe lângă aceste efecte comune ambelor grupe de poluanți, oxizii de azot contribuie și la accelerarea proceselor de degradare induse de dioxidul de sulf (Giovannini 1995).

Alți poluanți atmosferici pot proveni din interiorul spațiilor de depozitare, precum: sulfuri, peroxizi, aldehide și acizi organici, amoniacul, acizi organici, amine, acid clorhidric, vaporii de apă, particule abrazive fine (Ashere 2011). În funcție de compoziția hârtiei, în timpul degradării hârtiei se formează diverși produși cu masă moleculară redusă, în particular compușii organici volatili (COV), care prezintă mobilitate nu numai în interiorul materialului, ci și în spațiile unde sunt păstrate colecțiile de cărți sau documente, - arhive, biblioteci, etc.

Factorii biotici: Cei mai importanți agenți biologici implicați în deteriorarea documentelor și cărților vechi sunt: microorganismele, insectele și rozătoarele (Tiano 2002, Vornicu 2004). Bacteriile și fungii generează principalele atacuri care deteriorează suportul celulozic. Aceste microorganisme își dezvoltă miceliul în jurul fibrelor celulozice și pătrund în structura acestora, degradarea hârtiei fiind efectul acțiunii cumulate a enzimelor extracelulare și a produșilor de metabolism. Speciile care descompun hârtia își extrag elementele nutritive din celuloză, amidon, gelatină, cleiuri de origine animală. Viteza de biodegradare este influențată direct de condițiile de microclimat asigurate în spațiile muzeale de depozitare și expunere. Analizele efectuate asupra probelor izolate din documente cu zone degradate biologic au arătat existența în mod frecvent a multor specii de fungii. Dezvoltarea fungilor este determinată de natura fibrelor, a materialelor de înclieiere și a aditivilor organici, de higroscopicitatea hârtiei, precum și de condițiile de microclimat. În cazul hârtiei, bacteriile acționează în cele mai multe cazuri alături de fungi, conducând la creșterea porozității și fragilității acesteia. Atacul bacterian izolat se înregistrează mai rar, în special în medii cu umiditate mai mare de 85% (Tiano 2002).

Insectele sunt în mod frecvent implicate în degradarea hârtiei. Morfologia atacurilor este diferită, conducând fie la scăderea proprietăților mecanice și la modificarea unor proprietăți fizice, fie la degradări de natură chimică. În unele cazuri apar dislocări, cavități superficiale sau în volum (găuri și tuneluri) datorate eroziunii sau alterării cromatice și scăderea pH-ului hârtiei ca urmare a produșilor acizi de metabolism (Tiano 2002, Mustață 2001).

Alți factori exogeni: Contactul cu materiale reactive chimic (ex. materialele pentru scris și tipărit, materiale plastice, cleiuri acide, etc.) inițiază procese chimice de degradare a hârtiei în zona de contact; *Cernelurile metalo-galice și pigmenții pe bază de cupru* utilizate până în secolul al XIX-lea, pentru scris și respectiv în decorația de carte, inițiază catalitic, în prezența umidității, procese chimice de degradare a celulozei (Ursescu 2009); *Dezastrele naturale sau cele provocate*, dar și *intervențiile umane* sunt implicate adesea în distrugerea documentelor pe suport celulozic prin mecanisme fizico-mecanice sau chimice de degradare (Oprea 2009).

1.1.5. Concluzii

1. Colecțiile muzeale și de cult pe suport papetar sunt afectate de o gamă variată de riscuri induse de *factori exogeni* determinați de condițiile mediului înconjurător (spații de expunere/depozitare) și de *factori endogeni* determinați de caracteristicile materialelor papetare. Îmbătrânirea și degradarea calitativă a suporturilor papetare se desfășoară progresiv în timp și sunt rezultatul unor procese complexe, determinate de interacțiunile simultane a mai multor factori endogeni și exogeni, care implică mecanisme de degradare chimică și de biodegradare.

2. *Degradarea chimică* are loc prin reacții de hidroliză acidă și prin reacții de oxidare și auto-oxidare a celulozei, care este componentul principal al hârtiei. Principalii factori din cele două categorii care favorizează aceste reacții sunt: *factori endogeni* - aciditatea din hârtie, generată de sistemul de înclieiere în mediu acid, acizi organici formați în procesele de oxidare anterioare, urme de clor de la înălbirea celulozei; *factori exogeni* - poluanți acizi din atmosferă (SO₂, NO_x, ozon); umiditate / temperatura, radiațiile UV.

Efectele degradării chimice: La nivel macro, procesele de degradare chimică se percep și pot fi evaluate prin două efecte care cumulează acțiunea cumulată a proceselor de degradare – îngălbenirea și friabilizarea hârtiei. În general se spune că prin îmbătrânire hârtia devine galbenă și fragilă (casantă) ceea ce înseamnă că își pierde treptat proprietățile optice și de rezistență structurală până la dispariția obiectului.

3. *Biodegradarea* implică procese fizice, chimice și biochimice de destrucție a materialului celulozic prin implicarea microorganismelor, în special fungii și bacterii. Viteza de biodegradare este accelerată de: *factori endogeni* – compoziția hârtiei (existența unor nutrienți pentru microorganisme – hemiceluloze, amidon, etc.), rezistența mică la absorbția vaporilor de apă, schimbări de pH, prezența unor electroliți; *factori exogeni* - tipuri de microorganisme, condițiile de microclimat în special umiditate și temperatură, precum și prezența oxigenului.

Efectele biodegradării: În general, este dificil de separat efectele biodegradării de cele ale degradării chimice deoarece, cele două tipuri de reacții se produc simultan și sunt favorizate de aceleași condiții de microclimat. Astfel, reacțiile de hidroliză enzimatică contribuie la fragilizarea structurii la fel ca și cele de hidroliză acidă. Dar pe lângă efectele de degradare structurală a hârtiei, factorii biotici produc și *alterări cromatice, foxing și pete* care afectează considerabil calitatea și durata de viață a obiectelor de patrimoniu.

1.2. Evaluarea critică a metodelor clasice și ne-convenționale de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar

1.2.1. Oportunitatea studiului

Îmbătrânirea naturală a documentelor pe suport papetar din arhive și biblioteci este responsabilă pentru pierderi imense ale patrimoniului documentar. Conservarea și restaurarea documentelor se referă la ansamblul operațiilor ce au ca scop prelungirea duratei lor de viață prin protejarea față de factorii de degradare sau prin remedierea degradărilor pe care acestea le-au suferit. Finalitatea operațiilor de conservare o constituie salvarea integrității fizice și funcționale a documentelor. În general, metodele de conservare includ tratamente curative și de restaurare (dezinfecția, curățirea umedă, dezacidificarea și tratamente de suprafață cu materiale de consolidare) care implică interacțiuni complexe între suportul papetar și alte materiale ale obiectului de patrimoniu (Vinas, 1992). Cercetările în acest domeniu s-au intensificat în ultimele decenii, majoritatea fiind concentrate spre găsirea celor mai eficiente soluții de dezacidificare și spre identificarea unor noi materiale pentru tratamente de consolidare. Cu toate acestea, în prezent multe din metodele aplicate continuă să fie empirice și nu se bazează pe cunoașterea în profunzime a interacțiunilor dintre suportul papetar și diferiți factori implicați în tratamentele de curățire și restaurare. Aceste abordări conduc adesea la eficiențe nesatisfăcătoare ale operațiilor de conservare sau chiar la distrugerea și pierderea unor documente de patrimoniu. De asemenea, de cele mai multe ori tratamentele curative și cele de restaurare sunt realizate ca operații complet independente, fără un control al interdependențelor dintre ele (Oprea, 2009).

Având în vedere aspectele de mai sus și obiectivul principal al proiectului Paphercon de a dezvolta o metodă integrată de restaurare/conservare sustenabilă a documentelor pe suport papetar, s-a considerat necesară identificarea principalelor avantaje și dezavantaje ale metodelor aplicate și a materialelor utilizate în mod curent, precum și a progreselor înregistrate de cercetările în domeniu.

1.2.2. Definiții și principii în activitatea de conservare / restaurare

Definiții

Conservarea și restaurarea obiectelor se referă la ansamblul operațiilor ce au ca scop prelungirea duratei lor de viață, prin protejarea față de factorii de degradare sau prin remedierea degradărilor pe care acestea le-au suferit. Finalitatea operațiilor de conservare restaurare o constituie salvarea integrității fizice și funcționale a obiectelor. În conformitate cu legislația în vigoare (HG nr. 1546 / 2003) se definesc următorii termeni:

Conservarea preventivă - un ansamblu de activități cu caracter permanent, având ca scop contracararea acțiunii tuturor factorilor care intervin în mecanismul proceselor de deteriorare sau de distrugere a bunurilor culturale mobile, care pot fi efectuate de un conservator acreditat;

Conservarea curativă - un ansamblu de măsuri menite să contracareze efectele degradărilor fizice, chimice și biologice asupra bunurilor culturale mobile, care pot fi efectuate numai de un restaurator acreditat; Tratamentele se aplică direct pe obiect în scopul contracarării efectelor degradărilor fizice, chimice, biologice. Conservarea curativă are două aspecte: *conservarea pasivă* se referă la intervenția directă asupra obiectului, totuși limitându-se la tratarea degradărilor ușoare, care nu afectează structura obiectului și *conservarea activă* care se referă la intervenții asupra structurii obiectului prin tratamente de dezinsecție, dezinsecție, dezacidificare, etc.

Restaurarea - o intervenție competentă, cu mijloace adecvate asupra unui bun cultural mobil, cu scopul de a stopa procesele de deteriorare, de a păstra cât mai mult posibil din original și din semnificația inițială a obiectului asupra căruia se intervine. Restaurarea trebuie deci să vizeze restabilirea unității bunului cultural atât cât este posibil, fără a comite falsuri artistice sau falsuri istorice și fără a șterge vreo mărturie a trecerii obiectului respectiv prin istorie.

Principii

Conservarea și restaurarea bunurilor culturale include următoarele etape: recunoașterea și punerea în valoare a integrității absolute a bunului cultural; analizarea stării de conservare și stabilirea diagnosticului; efectuarea propunerilor de tratament. Derularea acestor etape necesită respectarea unor principii generale și specifice.

Principii generale (Oprea, 2009): Principiul admiterii necesității tratamentului de restaurare; Principiul oportunității tratamentului; Principiul investigării stării de păstrare și conservare a documentelor înainte de restaurare; Principiul raportării la posibilitățile tehnice și profesionale ale laboratorului; Principiul raportării la forma inițială a obiectului; Principiul compatibilității tratamentelor și operațiunilor; Principiul reversibilității tratamentelor și operațiunilor; Principiul interdicției completării textului absent; Principiul evidențierii discrete a tratamentelor și intervențiilor de restaurare; Principiul întocmirii, păstrării și accesibilității documentației tehnice de restaurare.

Principii specifice (Oprea, 2009): Specificitatea tratamentelor; Eficiența tratamentului; Suficiența dozei; Durabilitatea tratamentului; Stabilitatea tratamentului; Securitatea în folosire și aplicare; Limitarea remanenței toxice la doze admise; Limitarea la minimum a părților tratate; Probarea prealabilă a tratamentului; Garantarea gradului de puritate a substanțelor folosite.

1.2.3. Tratamente clasice de restaurare-conservare a suporturilor papetare

Schema din Figura 2 prezintă un proces de restaurare teoretic, corespunzător unui tratament ideal, în sensul că se descriu toate operațiile posibile, executabile într-o succesiune logică, astfel încât să respecte toate principiile specifice restaurării documentelor pe suport papetar.

Analiza structurii morfologice și a stării de conservare a documentelor se realizează prin diferite metode care vizează (Trafela et al., 2007): observații macroscopice ale suprafeței, identificarea naturii fibroase și a compoziției fibroase, natura agent încheiere, prezența ionilor metalici, analiza cantitativă a componentelor hârtiei și ale cernelii, repartitia spațială a elementelor constituente; gradul de polimerizare al celulozei, ș.a. Metodele și tehnicile specifice acestor analize sunt descrise în capitolul 1.3.

Tratamente de dezinsecție și de dezinsecție

Tratamente chimice: Tratamentele chimice utilizează substanțe cu caracter insecticid, fungicid sau bactericid, în funcție de specia biotică pe care o poate distruge. Câteva exemple de chimicalele utilizate în astfel de tratamente sunt: fenol, formaldehidă, paraformaldehidă, ortofenilfenol-sare sodică, oxid de etilenă, bromură de metil, N-fenil salicilamidă, ș.a. Două aspecte sunt importante în alegerea unui astfel de tratament: orice biocid este reactiv chimic, ceea ce înseamnă că este capabil să reacționeze cu suportul cu care vine în contact; toți biocizii sunt, într-o măsură mai mare sau mai mică, toxici pentru ființele vii. În urma unor analize complexe s-a stabilit că 28 de fungicizi recomandați în mod curent, fie nu au capacitatea de a distruge mucegaiurile, fie sunt periculoși pentru hârtie (Parker, 1988; Vinas, 1992). Metodele tradiționale de

realizare a dezinfecției chimice sunt *fumigația* (expunerea documentului la acțiunea vaporilor unei substanțe cu caracter biocid) și *aplicarea directă a biocidului* pe zona ce prezintă atac biotic.

Metodele biologice se aplică mai ales pentru eliminarea insectelor și constau în utilizarea unor substanțe care au ca efect inhibarea capacității lor de reproducere.

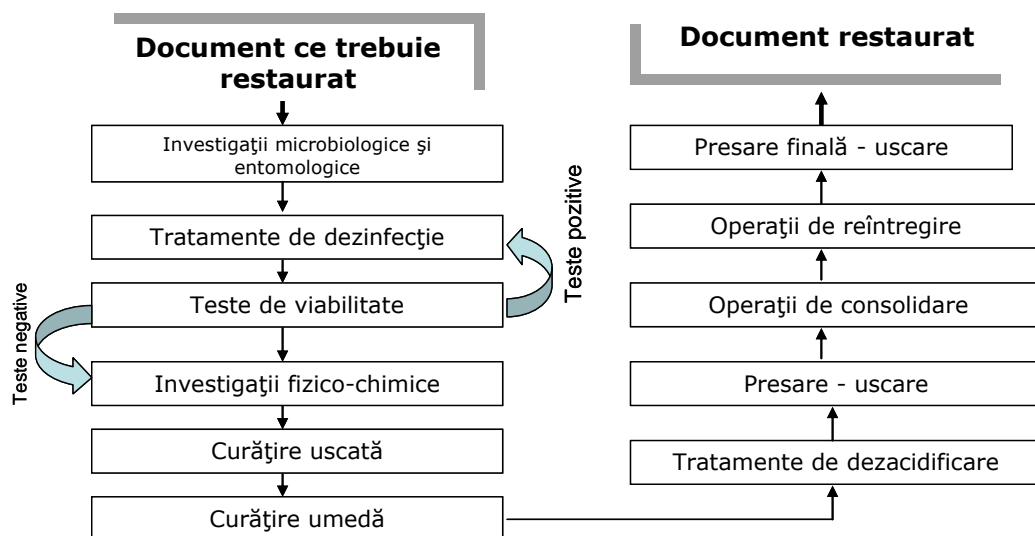


Figura 2 : Schema generală a unui proces de restaurare, conform normelor actuale

Curățirea uscată

Desprăfuirea face parte din operațiile de întreținere care se înscriu în politica de conservare preventivă a colecțiilor. Necesitatea desprăfuirii este impusă de nocivitatea prafului, care conține diferite componente.

Curățirea prin abraziune are ca scop îmbunătățirea aspectului vizual al documentelor prin eliminarea depozitelor de murdărie care nu au fost eliminate prin desprăfuire. Acest tratament nu poate fi aplicat unor serii de documente: stampe, gravuri, acuarele, hârtie cretată.

Curățirea cu solvenți se aplică pentru eliminarea petelor de grăsime și a diferitelor substanțe insolubile în apă care sunt prezente pe suprafața hârtiei. Solvenții se aplică local sau prin imersie (nerecomandabilă însă, deoarece pot fi afectate imaginile, scrisul, etc.). În funcție de natura petelor de pe suporturile papetare, se utilizează diferiți solvenți: alcoolii (metilic, etilic, izopropilic) acetona, amoniac, eter de petrol, acetona, toluen, cloroform, acid acetic, eter de petrol, ș.a.

Curățirea umedă (spălarea)

Scopul aplicării tratamentului de curățire umedă este acela de a îndepărta produșii de degradare din hârtie, precum și acizii solubili. În general, curățirea umedă influențează diferit proprietățile fizico-mecanice ale hârtiei, în funcție de compoziția lor fibroasă: gradul de alb crește în cazul hârtiilor din fibre textile și din celuloză chimică și scade în cazul celor din paste mecanice; rezistența la tracțiune scade, în timp ce la duble îndoiri se îmbunătățește în mod considerabil în urma tratamentului de spălare. Aceste efecte arată clar că parametrii lichidului de spălare trebuie aleși cu grijă în funcție de compoziția hârtiei.

Tratamente de înălbire

Tratamentele de înălbire utilizează în general oxidanți (hipoclorit de sodiu sau de calciu, cloramină, clorit de sodiu, dioxid de clor, peroxid de hidrogen, permanganat de potasiu, ș.a.) care provoacă într-o măsură mai mare sau mai mică modificări ale fibrelor celulozice, în funcție de natura agentului oxidant și condițiile de înălbire (May et al., 2006). În ultima vreme se experimentează înălbirea cu radiații luminoase, ozon etc., însă nici aceste metode nu sunt lipsite de riscuri deoarece acționează prin mecanisme de foto-oxidare, necesită durată mare a tratamentului și îngălbenesc hârtiile care au în compoziție pastă din lemn (Carter, 1996). Tratamentul de înălbire vizează exclusiv aspectul exterior al documentului și tinde a fi evitat tot mai mult din cauza faptului că poate avea efecte grave asupra proprietăților hârtiei, dar și asupra cernelurilor.

Tratamentele de dezacidificare

Așa cum s-a arătat în capitolul 1.1., aciditatea hârtiei reprezintă unul din factorii care accelerează mult procesul de degradare al hârtiei. Pentru a o diminua, s-au elaborat mai multe procedee de dezacidificare sau neutralizare, care au ca scop conservarea documentelor fără a afecta originalitatea lor și fără a le modifica

structura. Dezacidificarea are ca obiective: neutralizarea acidității existente, eliminarea compușilor acizi din hârtii prin dizolvare (extragere) și stocarea unei rezerve alcaline, între 400 și 600 miliechivalent alcalin/Kg hârtii. Tratamentul de dezacidificare este influențat de numeroși factori: natura și concentrația soluției de tratare, metoda de aplicare (imersie sau pulverizare), durata tratamentului, compoziția hârtiei (fibre textile, celuloză chimică sau pastă mecanică de lemn), starea hârtiei (pH, vechime, etc.).

Dezacidificarea hârtiei se poate realiza prin (Vinas, 1992): *tratamente apoase* (soluții de hidroxizi de calciu/magneziu, carbonați de calciu/magneziu, sau tetraborat de sodiu), *tratamente ne-apoase* (cu hidroxid de bariu, acetati de calciu/magneziu/bariu, metilat de magneziu sau carbonat de metil magneziu) și *tratamente gazoase* (cu dietil zinc, amoniac sau ciclohexilamină). În evaluarea utilității unei metode de dezacidificare se iau în considerare: toxicitatea substanțelor folosite; efectele asupra pH-ului și rezervei alcaline, asupra proprietăților hârtiei - de rezistență mecanică, grad de alb, culori, precum și asupra cernelurilor sau pigmentilor; contracția sau umflarea hârtiei; relația dintre eficacitatea și durata tratamentului; efectul asupra înțelegerii; riscul unor posibile atacuri biologice în viitor.

Tratamente de consolidare

Consolidarea are ca scop reîncluirea și mărirea rezistenței structurale a unui obiect pe suport papetar. Tratamentele constau în aplicarea la suprafața hârtiei, în una sau în două etape, a unui material care are capacitatea de a consolida structura și îmbunătăți proprietățile de rezistență afectate prin îmbătrânire. Există o gamă foarte largă de materiale de consolidare (Vinas, 1992): gelatină, amidon, derivați de celuloză (metilceluloză-MC, carboximetil-CMC, hidroxipropil-HPC, acetat-AC), polimeri acrilici și vinilici, ș.a. Metodele actuale de consolidare a suporturilor papetare sunt (Vilmont, 1996): *manuale* prin pensulare, pulverizare și imersare, care se utilizează pentru consolidarea foilor individuale sau pe bloc de carte; *mecanizate prin laminare* și *semi-mecanizate prin despicare*, ambele fiind aplicate pentru documente apărute după sfârșitul secolului al XIX-lea.

Principalele efecte ale consolidării sunt: rigidizarea foi de hârtie, mărirea numărului de duble îndoiri, redarea foșnetului caracteristic al hârtiei, limitarea absorbției umidității din atmosferă, redarea rezistenței la penetrarea uleiului și a grăsimii, reducerea aderenței prafului pe suprafața documentului. Majoritatea metodelor de consolidare (materiale și tehnici) produc schimbări în aspectul documentului, cum ar fi creșterea grosimii hârtiei (în special laminarea cu folii), rigidizarea structurii (în special prin laminare cu polimeri și prin despicare combinată cu utilizarea MC ca adeziv). De asemenea, comportarea la îmbătrânire este îmbunătățită în urma consolidării, cu excepția hârtiilor din pastă de lemn consolidate cu polimeri acrilici (Bansa, 1997).

În prezent, derivații de celuloză (în special MC și CMC) sunt cele mai utilizate materiale de consolidare a suporturilor papetare. Prin natura lor acestea conferă hârtiei tratate bune proprietăți de rezistență dar nu o protejează împotriva acțiunii umidității sau al atacului microbial. Dimpotrivă, tratamentele cu derivați de celuloză contribuie la mărirea hidrofiliilor suprafețelor și sunt surse de substanțe nutritive pentru dezvoltarea microbială. Numeroase studii evidențiază faptul că tratamentele cu eterii celulozici prezintă stabilitate redusă la acțiunea în timp a agenților poluanți, a luminii, remarcându-se reducerea gradului de alb și a indicilor de rezistență mecanică ai suportului papetar. Cu toate aceste inconveniente, consolidarea cu derivați de celuloză permite ca documentul să fie manipulat, consultat, și în plus tratamentul este reversibil, ceea ce nu este cazul în consolidarea cu folii de polimeri sintetici.

1.2.4. Tendințe actuale în conservarea- restaurarea suporturilor papetare

În prezent există un volum foarte mare de cărți care trebuiesc salvate, dar intervenția asupra lor prin metodele tradiționale, laborioase și de lungă durată nu permite restaurarea lor în timp util. De aceea, foarte multe cercetări sunt orientate spre găsirea unor soluții eficiente de reducere a duratei de restaurare și creștere a eficienței tratamentelor aplicate. Astfel de metode neconvenționale sunt: dezacidificarea în masă și noi materiale pentru crearea rezervei alcaline, tratamente de curățire cu enzime și metode fizice de dezinfectie și curățire uscată.

Procedee și materiale neconvenționale de dezacidificare

În ultimele decenii, s-au căutat alternative la procedeul clasic de dezacidificare și s-au propus diferite procedee, din care pot fi exemplificate următoarele (Ardelean, 2009):

Procedeul Wei T'o - carbonat de metil magneziu în metanol, amestec de metanol și clorofluoro-carbon sau hidroclorfluorocarbon; tratamentul creează o ușoară rezervă alcalină și îmbunătățește rezistența la duble îndoiri a hârtiei; dezavantajele sunt tendința de îngălbenire a hârtiei și solubilizarea anumitor cerneluri și coloranți datorită solvenților utilizați;

Procedeul Bookkeeper- oxidul de magneziu în perfluoroheptan; rezerva alcalină crește substanțial și se îmbunătățesc proprietățile de rezistență ale hârtiei, dar anumite cerneluri sunt solubilizate;

Procedeul Battelle - etoxid de titan-magneziu și hexadimetildisiloxan ca vehicul; rezerva alcalină crește ușor, dar pot apar depozite de culoare albă, halouri și o ușoară colorare a hârtiei;

Procedeul Dez/Akzo - dietil de zinc; se îmbunătățește rezistența mecanică a hârtiei, dar acest tratament accelerează procesele de oxidare fotochimică ale celulozei; în plus procedeul prezintă un anumit grad de incertitudine datorită instabilității dietilului de Zn gazos;

Procedeul brevetat în România - suspensie de nanoparticule de hidroxiapatită în alcool izopropilic; se îmbunătățesc proprietățile de rezistență ale hârtiei și în plus, tratamentul are efecte biocide; metoda se află încă în fază experimentală.

Deacidifierea în masă este un subiect spre care restauratorii din lumea întreagă își îndreaptă atenția din ce în ce mai mult, deoarece acestea prezintă câteva avantaje importante: posibilitatea de a trata o cantitate mult mai mare de cărți decât prin mijloacele tradiționale, posibilitatea de a trata cărți fără a se interveni asupra legăturii originale, precum și reducerea duratei tratamentului. Totuși în prezent, aceste metode nu sunt utilizate pe scară largă deoarece: sunt deosebit de scumpe, necesită instalații speciale, unele sunt încă în fază experimentală.

Curățarea cu ajutorul enzimelor

Această metodă de curățire a suporturilor papetare se bazează pe capacitatea unor enzime de a elimina depozitele de adezivi care nu au putut fi înlăturate prin alte metode de curățire. Astfel, *amilaza* poate fi utilizată pentru îndepărtarea depozitelor de adezivi pe bază de amidon, iar *proteaza* și *tripsina* pot fi aplicate la îndepărtarea depozitelor de adezivi de natură proteică (gelatină, cazeină, cleiuri animale, etc.). Reacțiile enzimatică sunt influențate de mulți factori, dintre care unii favorizează iar alții frânează desfășurarea reacțiilor. Factorii cei mai importanți, de care depinde acțiunea enzimelor sunt: concentrația enzimei, temperatura, pH-ul, prezența unor substanțe activatoare sau inhibitoare, etc. Recomandările specialiștilor sunt ca în acest proces să se utilizeze enzime în cea mai pură formă, cantitățile utilizate să fie minime, utilizarea să se facă la pH-ul optim al fiecărei enzime, iar după tratament hârtia să fie spălată riguros de mai multe ori și tratată cu fosfat de sodiu, pentru inactivarea enzimei (Andew et al, 1992).

Tratamente fizice de dezinfectie și curățire

Metodele fizice de dezinfectie și curățire au avantajul că nu sunt toxice și nu lasă reziduuri în obiectele tratate. Astfel de tehnici includ tratamente cu diferite tipuri de radiații, tratamente în plasmă sau la temperaturi scăzute.

Tratamente cu radiații: Diferite tipuri de radiații au fost investigate pentru aplicații în procesele de restaurare a obiectelor pe suport papetar, așa cum sunt radiații gama, fascicule de electroni, microunde, laseri sau radiații UV. Studiile în acest domeniu arată că deși aceste tehnici sunt eficiente pentru dezinfectie/dezinsecție, majoritatea din ele produc efecte negative asupra suportului papetar prin depolimerizarea și oxidarea celulozei sau prin afectarea culorilor. Analizele fizico-chimice efectuate pe diferite tipuri de hârtie au arătat că singura metodă fizică de dezinfectie ce poate fi aplicată, fără modificări ale celulozei sau cernelurilor este dezinfectia cu microunde, dar încă nu există aplicații practice (Sarantopoulou et. al., 2006; Brandt et. al., 2009).

Tratamente în plasmă: Încă din anul 1995 unii conservatori din Delft au discutat posibilitatea aplicării plasmei reci de înaltă frecvență (HF) în tratamente pe suport papetar, susținând ideea că degradările produse hârtiei sunt nesemnificative. Unele experimente au demonstrat că hârtia tratată cu plasmă devine mai rezistentă, petele dispar în mare parte, textul devine mai lizibil, mucegaiurile sunt distruse (Vohrer, et al., 2001). Studiile preliminare efectuate până în prezent în laboratoarele de restaurare în Iași, în colaborare cu Institutul de Chimie macromoleculară – ICMPP Iași au arătat că tratamentele în plasmă rece HF permit: curățirea și dezinfectia (sterilizarea) hârtiei, funcționalizarea și creșterea compatibilității suprafeței hârtiei cu materialele de consolidare (Ioanid et. al, 2005; Dunca S. et al, 2007).

Materiale de consolidare neconvenționale

Așa cum s-a arătat anterior, în ciuda gamei largi de materiale propuse ca agenți de consolidare, încă nu s-a găsit o alternativă viabilă la derivații de celuloză (în special MC și CMC). Principalele dezavantaje ale derivaților de celuloză ca agenți de consolidare sunt sensibilitatea la umiditate datorită hidrofiliei ridicate și la atacuri microbiene deoarece prin natura lor reprezintă surse reale de nutrienți. Chitosanul și derivații de chitosan apar ca o soluție plauzibilă de înlocuire a derivaților de celuloză, deoarece: la fel ca derivații celulozici prezintă similaritate structurală și compatibilitate cu celuloza; are foarte bune proprietăți peliculare și prezintă încărcare cationică naturală, care îi conferă proprietăți antimicrobiene fără a prezenta toxicitate. În plus, chitosanul poate fi modificat chimic prin diferite metode pentru a obține derivați cu proprietăți specifice pentru activități de restaurare/conservare a documentelor pe suport papetar: solubilitate în apă la pH neutru/slab alcalin, caracter hidrofob pentru reducerea interacțiunii filmelor cu vaporii de apă, intensificare proprietăților antimicrobiene (Rabea, et al., 2003; Ardelean et al, 2010; Nicu et al, 2012).

1.2.5. Concluzii

Tratamente de dezinfecție: Studiul de literatură arată că în prezent dezinfecția suporturilor papetare se realizează în principal prin tratamente chimice, care se bazează pe substanțe toxice, multe din ele destul de controversate datorită efectelor negative asupra proprietăților hârtiei, efectelor nocive asupra restauratorilor și chiar a eficienței de dezinfecție în unele cazuri (ex: oxidul de etilenă considerat esențial în tratamentele de dezinfecție, este toxic și prezintă pericol de explozie). Metodele fizice de dezinfecție cu diferite tipuri de radiații (gama, laseri, UV) sunt considerate ca fiind cele mai eficiente și lipsite de nocivitate, dar utilizarea lor este limitată de generarea unor reacții de degradare oxidativă care accelerează procesele de îmbătrânire a hârtiei.

Tratamente de curățire: Tratamentele cu solvenți permit solubilizarea și eliminarea diferite pete (ceară, rugină, cerneală etc.) dar au neajunsul că pot avea remanență mare în timp, care conduce la degradări ale hârtiei. Curățirea umedă prin spălare cu apă deionizată în care se dozează cantități mici de bicarbonat de magneziu sau calciu este considerată ca fiind cea mai puțin nocivă. Dacă în domeniul metodelor clasice nu există multe divergențe de opinii, utilizarea metodelor moderne de curățare cu laser și plasmă sunt subiectul unor discuții aprinse pe plan intern și internațional deoarece nu sunt investigate suficient efectele asupra hârtiei.

Tratamente de dezacidificare: Efectele negative pe care le are aciditatea asupra suportului papetar sunt cunoscute și cercetate în detaliu, fundamentând clar necesitatea operației de dezacidificare, în mod special în restaurarea cărților și documentelor din ultimii 200 ani. Cele mai utilizate substanțe folosite în operația de dezacidificare sunt bicarbonatul de magneziu și de calciu. Dezacidificarea are efecte pozitive asupra proprietăților de rezistență ale hârtiei, dar afectează culorile, pigmenții și poate produce îngălbenirea hârtiei fabricate cu pastă din lemn. Tendința actuală este de dezvoltare a tehnicilor și materialelor adecvate pentru deacidifierea în masă. Principalele avantaje ale dezacidificării în masă sunt reducerea duratei tratamentului, neintervenția asupra legăturii originale a cărților, și chiar posibilitatea de a realiza odată cu deacidificarea a unui tratament de consolidare (ex. procedeul graft-copolimerizare). Aceste metode nu sunt însă utilizate pe scară largă deoarece sunt deosebit de scumpe, necesită instalații speciale, și multe sunt încă în fază experimentală.

Tratamentul de înălbire vizează exclusiv aspectul exterior al documentului și tinde a fi evitat tot mai mult din cauza faptului că acest tratament are efecte deosebit de grave asupra proprietăților hârtiei.

Tratamente de consolidare: Există o gamă foarte largă de materiale propuse ca agenți de consolidare în restaurarea suporturilor papetare, care au ca funcții principale recuperarea unei părți cât mai mari din rezistența mecanică a hârtiei, pierdută datorită proceselor de degradare, și reducerea capacității de absorbție a apei. Din lista lungă a materialelor de consolidare, derivații de celuloză (în special MC și CMC) și parțial, polimerii acrilici /vinilici oferă soluții viabile, dar fiecare din aceste categorii prezintă avantaje și dezavantaje:

Derivații de celuloză: sunt compatibili cu substratul celulozic și contribuie la îmbunătățirea substanțială a proprietăților de rezistență, furnizând și o anumită rezervă de alcalinitate, iar tratamentul respectă principiul "reversibilității"; principalul dezavantaj al consolidării cu derivați de celuloză sunt sensibilitatea la umiditate și la atacuri microbiene deoarece prin natura lor aceste materiale sunt hidrofile și reprezintă surse reale de substanțe nutritive. Totuși, literatura de specialitate nu reflectă clar aceste neajunsuri, considerând că tratamentele cu derivați de celuloză (sau alte polizaharide) produc "reîncluirea" hârtiei, ceea ce este total fals.

Polimerii sintetici: laminarea hârtiei cu folii sau filme de polimer realizează o consolidare bună a structurii și respectiv, îmbunătățirea rezistenței mecanice și conferă suprafeței barieră la gaze și la solvenți; principalele dezavantaje al acestor materiale sunt ireversibilitatea tratamentului și producerea de schimbări estetice vizibile.

1.3. Studiul privind metodele și tehnicile de analiză ce pot fi aplicate la evaluarea proceselor de degradare a materialelor papetare și a tratamentelor de conservare

1.3.1. Oportunitatea și structura studiului

Oportunitatea

În prezent, există anumite lacune în ceea ce privește metodele de evaluare a eficienței tratamentelor de restaurare-conservare, care se datorează în principal faptului că metodologia de evaluare în sine nu este niciodată în centrul investigațiilor. Pentru a umple acest gol, unul din obiectivele proiectului Paphercon este

introducerea unor instrumente și procedee științifice pentru monitorizarea și controlul eficienței și durabilității tratamentelor de conservare.

Derularea cercetării pe parcursul următoarelor trei etape ale proiectului trebuie să se bazeze pe aplicarea permanentă a unor metode de analiză adecvate pentru caracterizarea completă a probelor de hârtie și a materialelor utilizate în diferite activități și în special pentru evidențierea schimbărilor produse de diferite tratamente. Metodele și tehnicile de analiză vor fi integrate pas cu pas în toate activitățile de cercetare experimentală pentru realizarea unor baze de date, care în final să permită elaborarea unei metode de evaluare fiabilă și reproductibilă pentru aplicații atât în cercetare, cât și în activitățile curente de restaurare-conservare.

Structura

Prima parte a studiului include identificarea și descrierea metodelor și tehnicilor de analiză aplicate în mod curent și respectiv, cu potențial de aplicare la evaluarea proceselor de îmbătrânire a hârtiei și eficienței tratamentelor de restaurare. Analiza a plecat de la concluziile studiilor 1.1. și 1.2, care evidențiază schimbările fizico-chimice ale suporturilor papetare produse de acțiunea factorilor de degradare și efectele diferitor tratamente de restaurare-conservare.

A doua parte a studiului a avut ca scop elaborarea *schemei generale a procedurii de evaluare* a tratamentelor de restaurare/conservare planificate în proiect și *stabilirea setului de analize și metodele aferente* care să fie aplicate de-a lungul derulării proiectului. Schema procedurii de evaluare se bazează pe conceptul proiectului Paphercon, iar alegerea setului de analize pe prima parte a acestui studiu și dotările/achizițiile de laborator ale fiecărui partener.

A treia parte a studiului este dedicată elaborării *Protocolului de cercetare*, în acord cu prioritățile de cercetare evidențiate în studiile 1.1. și 1.2, procedura de derulare și evaluare a cercetărilor și Planul de realizare a proiectului.

1.3.2. Metode și tehnici de analiză utilizate în evaluarea proceselor de restaurare

Îmbătrânirea și degradarea calitativă a suporturilor papetare este rezultatul unor procese complexe, determinate de interacțiunile simultane a mai multor factori endogeni și exogeni, care implică mecanisme de degradare chimică și de biodegradare. Efectele acestor mecanisme de degradare se manifestă prin *schimbări fizico-chimice* la nivel molecular (ex. scăderea gradului de polimerizare, formarea de grupe reactive, eliberarea de acizi organici, etc), care se manifestă la scară macro prin modificări ale *proprietăților fizico-mecanice* ale hârtiei (ex. scăderi ale proprietăților de rezistență mecanică, îngălbenirea, formarea de pete, etc.) și *biodeteriorare*. Sistematizarea metodelor și tehnicilor de analiză fost realizată pe aceste capitole.

Investigații fizice și chimice

Hârtia este un material complex format dintr-o rețea de fibre celulozice, hemiceluloze (conținut ridicat de grupe carbonil), lignină, diferiți aditivi, pigmenti, etc. este necesar să se țină cont de prezența acestor compuși în evaluarea gradului de îmbătrânire. Prezența de cerneluri, vopsele și alte substanțe crește complexitatea acestui material compozit, motiv pentru care evaluarea proceselor de degradare și a efectelor de restaurare necesită o abordare sistematică a caracteristicilor fizico-chimice (Baranski, 2002). Principalele caracteristici fizico-chimice care pot fi analizate sunt: compoziția fibroasă și compoziția chimică, gradul de polimerizare și raportul cristalin/ amorf ale celulozei, conținutul de grupe carbonil și carboxil și identificarea altor grupe funcționale, conținutul de substanțe oxidabile, aciditatea și alcalinitatea, conținutul de compuși organici volatili (COV), compoziția chimică elementală a probelor de hârtie; compoziția elementală calitativă a diferitor materiale componente.

Metodele de analiză utilizate în aceste caracterizări sunt metode chimice clasice și metodele analitice instrumentale moderne, care au avantaje importante: sunt rapide, unele tipuri de analize sunt neinvazive și nedestructive, pot analiza probe complexe din punct de vedere al structurii chimice, rezultatele sunt sigure și reproductibile. Unele din cele mai noi metode analitice instrumentale, care să permită completarea reciprocă a informațiilor furnizate cu privire la proprietățile fizico-chimice ale hârtiei sunt (Ellis și Gooacre, 2006; Librando et al., 2011): spectroscopia FT-IR și Raman, difracția de raze X și spectroscopia de fluorescență de difracție cu raze X (XRF), metoda ESCA (XPS), microscopia de forță atomică (AFM) metode termice (DSC, DTG), analiza elementală, microscopia electronică de baleiaj (SEM) și optică, metode colorimetrice, ș.a..

Investigații fizico-mecanice

Proprietățile mecanice și de rezistență ale hârtiei nu sunt doar rezultatul compoziției chimice, morfologiei și structurii fibrelor individuale, ci și ale caracteristicile rețelei acestora din hârtie. Aceste proprietăți reflectă implicit acele modificări chimice care determină reduceri importante ale permanenței hârtiei odată cu

trecerea timpului. Deși controversată, cea mai veche abordare în evaluarea gradului de îmbătrânire implică măsurarea unei proprietăți de rezistență mecanică și/sau optice a hârtiei (Zervos and Moropoulou, 2006; Shahani, 1995).

Rezistența mecanică a hârtiei se caracterizează obișnuit prin valoarea tensiunii care provoacă distrugerea integrității și modificarea ireversibilă a structurii. Proprietățile de deformare apar în condițiile păstrării integrității, când se modifică (reversibil sau ireversibil) numai forma și dimensiunile probei de hârtie. În funcție de natura forței care acționează asupra hârtiei se disting următoarele proprietăți de rezistență care se măsoară prin tehnici specifice: rezistența la tracțiune, rezistența la plesnire, rezistența la sfâșiere, rezistența la duble îndoiri.

Procesele de degradare ale hârtiei produc schimbări substanțiale ale proprietăților optice prin îngălbenire și alte modificări de culoare. Aceste modificări se datorează în principal produselor de reacție rezultate din procese de oxidare (îngălbenirea este extrem de intensă în special în cazul hârtiilor cu conținut ridicat de lignină). Proprietățile optice ale hârtiei sunt rezultatul interacțiunii acesteia cu lumina prin procese de reflexie directă și difuză, de absorbție și de transmisie a luminii, care pot fi evaluate prin diferiți indicatori. Ca instrumente specializate pot fi folosite colorimetrele, care măsoară direct coordonatele de luminozitate și culoare ale spațiului de culoare CIEL*a*b*. Contribuția măsurătorilor de culoare la evaluarea intervențiilor de conservare asupra hârtiei este foarte importantă deoarece acestea fac posibilă evaluarea obiectivului estetic. Parametrii optici utili care ar trebui să fie monitorizați sunt luminozitatea (sau indicele de alb) și b^* coordonata CIEL*a*b* spațiului de culoare. O creștere a luminozității (hârtie mai luminoasă) și o scădere a b^* (mai puțin galben) sunt de dorit, iar modificările inverse sunt considerate dăunătoare, deoarece reduc lizibilitatea (Moropoulou et al, 2001).

Investigații biologice

Investigațiile biologice ale suporturilor papetare au următoarele obiective (Oprea, 2006): constatarea existenței unui proces de biodeteriorare și dacă acesta este activ (viabil), pasiv (latent) sau inactivat (stins); identificarea agentului sau a grupului de agenți implicați în procesul de biodeteriorare analizat, identificarea speciilor și elucidarea mecanismelor implicate; descrierea efectelor produse de agenții biotici; constatarea și stabilirea tratamentelor biocide; testarea rezistenței la biodeteriorare a unor materiale și substanțe folosite la restaurare și, eventual, identificarea unor posibilități de creștere a rezistenței la atacuri biotice; evitarea declanșării unor procese de deteriorare în etapele de conservare și restaurare.

Metodele și tehnicile de investigare se referă la: prelevarea probelor, metode de cultivare a microorganismelor, examinarea și identificarea bacteriilor, studiul pe materiale inoculate cu specii de microorganisme cunoscute, evaluarea microorganismelor și proceselor de degradare fungică a obiectelor de patrimoniu. Metodele de prelevare trebuie alese cu grijă deosebită, în funcție de valoarea de patrimoniu a obiectului analizat, dar întotdeauna când este posibil se va alege prelevarea non-invazivă a probelor. Atunci când este necesară prelevarea micro-invazivă, se recomandă utilizarea unor probe minuscule care pot fi observate tehnicii SEM/EDS, care în unele cazuri permit stabilirea unui diagnostic. Pulberea sau fragmentele de mici dimensiuni pot fi utilizate pentru inocularea directă în plăci sau pentru realizarea unor metode de cultivare specifice (Pinzari et al., 2010).

Cercetările de ordin microbiologic realizate pe obiecte cu importanță culturală până la acest moment se bazează pe metode clasice de cultivare a microorganismelor. Dar aceste analize pot furniza puține informații asupra corelației reale dintre unele procese de deteriorare și microorganisme, și respectiv, a tratamentelor de restaurare. Bacteriile se identifică pe baza unui set complex de proprietăți prin diferite metode de observare, de la observarea liberă sau cu lupa, până la microscopul optic și microscopul electronic (TEM, SEM). Tehnicile moleculare permit studierea ADN-ului, ARN-ului și proteinelor microorganismelor, permițând identificarea speciilor bacteriene din probe fără a fi necesară cultivarea microorganismelor (Amann et al., 1995). Clasificarea bacteriilor având la bază deosebirile la nivel molecular între indivizi și specii este numită taxonomie moleculară sau chemotaxonomie, cele mai importante metode ale acesteia fiind: hibridarea ADN:ADN, ribotipizarea, analizele de acizi grași, secvențierea ARNr și secvențierea întregului genom – metoda completă și definitivă pentru încadrarea taxonomică a unui organism (Muntean, 2009).

1.3.3. Procedura generală de evaluare a tratamentelor de restaurare

Necesitatea unei proceduri de evaluare: Metodele de conservare implică tratamente curative și de restaurare care se bazează pe interacțiunile complexe cu suportul de hârtie și alte materiale ale obiectelor de patrimoniu (cerneluri, lacuri, coloranți, etc). Din acest motive, evaluarea corectă a eficienței și a durabilității tratamentelor de conservare este foarte dificilă și complexă, dar foarte necesară pentru a preveni greșelile ce pot fi făcute și pierderile datorate acestor greșeli. Principalele lacune în evaluarea eficientă a metodelor de restaurare-conservare sunt legate de faptul că cercetările sunt conduse pe operații separate utilizând metode și indicatori diferiți.

Proiectul Paphercon are ca obiectivul general dezvoltarea unei metode de restaurare și conservare integrată, bazată pe tratamente blânde și ne-invasive pentru dezinfectie și curățire și pe utilizarea unor materiale multifuncționale care să funcționeze ca agenți de consolidare și bariere față de principalii factorii externi de degradare (umiditate, gaze poluante și microorganisme). Având în vedere că se propun metode, tehnici și materiale noi de restaurare-conservare, dar și lacunele existente în diferite metode de evaluare care se aplică curent, unul din obiectivele proiectului este dezvoltarea unei proceduri integrate de evaluare a tratamentelor de conservare luând în considerare întregul ciclu de viață al documentului pe suport de hârtie.

Schema generală a procedurii de evaluare:

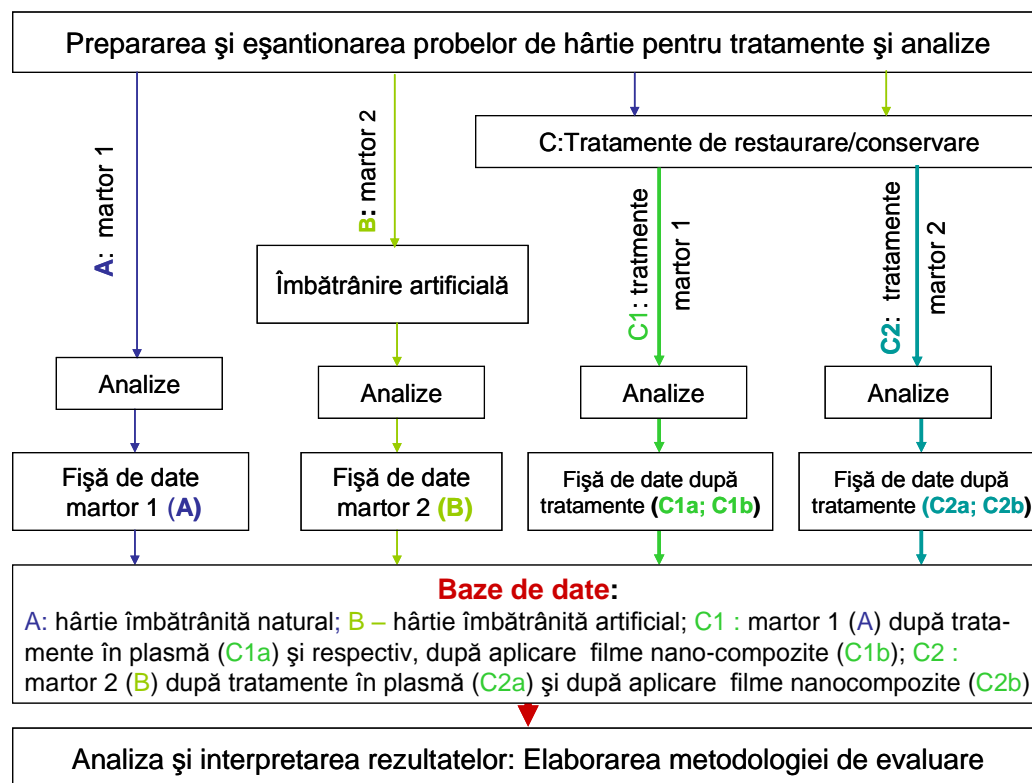


Figura 3: Schema generală de evaluare a tratamentelor de restaurare-conservare

În figura 3 este prezentată schema generală a procedurii de evaluare a tratamentelor de restaurare-conservare, care va fi aplicată pentru monitorizarea noilor tehnici și materiale propuse în proiect. În esență, procedura include etapele principale ale proceselor de restaurare și prevede efectuarea unui set de analize după fiecare etapă. Conceptul general constă în: realizarea unei baze de date pentru fiecare operație de restaurare (tratamente de dezinfectie și curățire în plasmă, dezacidificare și consolidare cu nano-compozite multifuncționale); utilizarea a doi martori de referință – probe de hârtie îmbătrânită natural (1) și probe de hârtie îmbătrânite artificial (2); utilizarea unui set de analize comun pentru fiecare etapă de cercetare.

Setul de analize

Tratamentele de restaurare au următoarele obiective generale: să elimine unii factori de degradare, în particular factorii endogeni generați de compoziția chimică sau de factori endogeni, în special cei biotici; să elimine unele efecte externe ale degradării prin tratamente de curățire și înălbire și să consolideze structura hârtiei pentru recuperarea în cât mai mare măsură a proprietăților de rezistență.

Punerea față în față a celor două aspecte critice în evaluarea proceselor de restaurare arată clar că în ambele cazuri trebuie să fie utilizat același set de metode și tehnici de analiză, care să furnizeze informații complete privind diagnosticul stării inițiale de degradare (gradul de îmbătrânire a hârtiei) și respectiv, modificările intervenite după fiecare operație de restaurare cu referire la: *proprietăți fizico-chimice, proprietăți fizico-mecanice și proprietăți biologice și superficiale* ale suporturilor papetare. Proprietățile biologice și de suprafață ale suporturilor papetare au fost incluse în aceeași grupă deoarece acestea se influențează reciproc – proprietățile superficiale pot favoriza mai mult sau mai puțin dezvoltarea microbiană, iar atacul microbian influențează puternic proprietățile de suprafață.

Tabelele 1 – 3 sintetizează metodele și tehnicile de analiză pentru cele trei grupe de proprietăți. Alegerea proprietăților ce vor fi investigate s-a făcut având în vedere efectele diferitor factori de degradare asupra suportului papetar, iar metodele și tehnicile de analiză au fost selectate pentru a caracteriza cât mai bine aceste efecte (în tabel adecvarea metodei).

Tabelul 1: Analiza proprietăților fizico-chimice

Proprietatea analizată	Metoda	Standard (dacă există)	Scopul analizei și adecvarea metodei
Proprietăți fizice			
Gradul de polimerizare	Măsurarea viscozității soluțiilor de celuloză	ISO 5351/1 TAPPI 206, 230 SCAN-C 15-16	Metoda caracterizează extinderea și amploarea proceselor de depolimerizare a celulozei ca urmare a proceselor de îmbătrânire naturala sau artificială
Raportul cristalin/ amorf	Difracția de raze X (XRD)	-	Metodă este sensibilă la modificarea raportului domeniu cristalin/amorf al hârtiei supuse procesului de îmbătrânire – accesibilitatea celulozei
Proprietăți chimice			
Conținutul de substanțe capabile să neutralizeze componenții acizi	Rezerva alcalină	ISO 10716 TAPPI 428 ASTM D 548	Rezerva alcalină este un indicator al permanenței hârtiei și implicit al progresului proceselor de destrucție oxidativă cu formare de compuși acizi
Conținutul de substanțe oxidabile	Indicele Kappa	ISO 302, TAPPI 236, SCAN C1	Prezența și cantitate de substanțe potențial oxidabile în procesele de destrucție oxidativă
Conținutul de grupe carbonil	Indicele de cupru	TAPPI 430 ASTM D919 SCAN C-22	Stadiul proceselor hidrolitice de destrucție prin îmbătrânire
Aciditatea/alcalinitatea	pH-ul extractului apos; pH-metre de contact	TAPPI T509	Aprecieri privind procesele de degradare în timpul îmbătrânirii naturale și artificiale - stabilitatea celulozei
Conținutul de compuși organici volatili (COV)	Cromatografie TD-GC/FID/MS		Gaz cromatografia cu detecție dublă cu flacără ionizată și spectrometrie de masă permite detectarea emisiilor de compuși organici volatili (acizi) în timpul procesului de îmbătrânire
Identificarea grupelor funcționale	Spectroscopie FTIR-ATR și Raman		Informații privind transformările apărute pe suprafața probelor în timpul îmbătrânirii și în urma tratamentelor efectuate în plasmă
Compoziția chimică elementală a probelor de hârtie	Spectrometria de fluorescența de raze X		Determinări micro-analitice semi-cantitative rapide și nedistructive, limita de detecție: zecimi de ppm, pentru: a. analiza multi-elementală a hârtiei de patrimoniu b. identificare și măsurători semi-cantitative pentru cerneluri și pigmenți de pe suprafețe tipărite, manuscrise și decorate Analiza complementară a altor tipuri de echipamente analitice din laboratoare.
Compoziția elementală calitativă și cantitativă	Spectroscopie electronică pentru analize (ESCA sau XPS, EDX)		Metodă sensibilă la transformările superficiale a probei tratate. Informații privind formula chimică a polimerului, starea lui chimică și cea electronică a elementelor componente

Tabelul 2: Proprietăți fizico-mecanice

Proprietatea analizată	Metoda	Standard (dacă există)	Scopul analizei și adecvarea metodei
Proprietăți optice			
Gradul de alb	Determinarea gradului de alb	ISO 2470 TAPPI 217, 452, 525 SCAN P3:75	Modificarea componentei de reflexie difuză în bilanțul energetic al luminii; caracterizează pe de-o parte scăderea gradului de alb, pe de altă parte reducerea lizibilității documentelor scrise sau tipărite
Culoarea hârtiei L*a*b*	Colorimetrie (CIEL*a*b*)	ISO 5631 DIN 6174 T 524	Modificarea de culoare este asociată cu dezvoltarea de compuși cromofori și avansarea proceselor de destrucție oxidativă
Modificări de culoare	Măsurarea para-metrilor colorimetrici (indice de alb, culoare)	CIE Standard Illuminant D65	Reflectă modificările cromatice ale hârtiilor sub influența tratamentelor de conservare Reflectă modificările cromatice ale hârtiilor sub influența tratamentelor de îmbătrânire artificială
Luciul (uniformitatea) suprafeței hârtiei	Măsurarea gradului de luciul a suprafețelor	SR EN ISO 8254-1:2009	Monitorizarea uniformității peliculelor de polimeri cu rol de conservare a hârtiilor
Proprietăți mecanice			
Rezistența la îndoire	Determinarea numărului de duble îndoiri	ISO 5626 TAPPI 423,511 ASTM 2176	Reflectă cel mai sensibil pierderea de rezistență a fibrelor prin îmbătrânire Pierderea capacității de utilizare prin răsfoire
Rezistența la tracțiune	Determinarea proprietăților la tracțiune	ISO 1924-1, -2 TAPPI 404, 494 SCAN P 16	Cumulează influența rezistenței fibrelor, a lungimii acestora și a legăturilor dintre fibre. Deși nu apreciază corect capacitatea de utilizare a unei hârtii poate înregistra modificările ce apar după tratamente apoase
Alungirea la rupere	Determinarea proprietăților la tracțiune	ISO 1924-1, -2 TAPPI 404, 494 SCAN P 16	Este un indicator al abilității hârtiei de a rezista eforturilor neuniforme. Surprinde modul în care sunt transmise eforturile în hârtie
Energia sau lucrul mecanic absorbit la rupere	Determinarea proprietăților la tracțiune	ISO 1924-1, -2 TAPPI 404, 494 SCAN P 16	Reflectă abilitatea hârtiei de a absorbi energia și indică durabilitatea hârtiei la eforturi sau deformații dinamice ciclice
Rezistența fibrelor	Rezistența zero-span (în stare uscată și în stare umedă)	ISO 15361 TAPPI 231 TAPPI 273	Servește ca principal indice de rezistență intrinsecă a fibrelor și prin urmare evidențiază cu ușurință reducerea rezistenței fibrelor prin îmbătrânire
Rezistența la sfâșiere	Determinarea rezistenței hârtiei la sfâșiere	ISO 1974 TAPPI 414 SCAN-P 11:73	Proprietate mecanică complementară asociată cu rezistența la răsfoire a documentelor istorice sub formă de carte
Rezistența la plesnire	Determinarea rezistenței hârtiei la plesnire	ISO 2758 TAPPI 403 SCAN P24	Evaluarea tratamentelor de conservare-restaurare a manuscriselor cu cerneluri fero-galice
Rezistența la tracțiune după o singură pliere	Rezistența la tracțiune după îndoire	-	Capacitatea de utilizare a documentelor papetare la care determinarea numărului de duble îndoiri este un test prea dur

Tabelul 3: Proprietăți biologice și de suprafață

Proprietatea analizată	Metoda	Standard (dacă există)	Scopul analizei și adecvarea metodei
Proprietăți biologice			
Contaminarea microbiană	Metoda culturilor în plăci		Permite aprecierea gradului de dezvoltare a microorganismelor în probele prelevate din diferite tipuri de suporturi papetare
Activitatea antimicrobiană	Metoda difuzimetrică Kirby-Bauer	NCCLS 2002	Asigură evidențierea sensibilității/rezistenței culturilor microbiene față de substanțele antimicrobiene
Proprietăți de suprafață			
Topografia și morfologia suprafeței hârtiei îmbătrânite și tratate	Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu analizor prin dispersie de energie (SEM-EDX)		Evidențierea modificărilor superficiale la nivel micronic și nanometric; vizualizarea structurii fibroase a celulozei; compoziția elementală cantitativă a elementelor distribuite pe suprafața probei
Structura suprafeței la nivel nanometric	Microscopie de forță atomică (AFM)		Modificări verticale topografice - date privind proprietățile fizice: rugozitate, adeziune, elasticitate
Polaritatea și hidrofilia suprafeței	Metoda unghiului de contact		Modificare energiei de suprafață și a parametrilor ei

1.3.4. Protocolul de cercetare

Protocolul de cercetare descrie pas cu pas activitățile de cercetare, materialele și tehnicile ce vor fi utilizate, modul de raportare și diseminare a rezultatelor pentru fiecare partener. Protocolul a fost elaborat în acord cu Planul de realizare și Procedura de evaluare propusă, și include principalele priorități de cercetare care au fost identificate în baza studiilor de documentare cu privire la factorii de degradare și metodele de restaurare-conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar, care sunt evidențiate mai jos.

A. Priorități de cercetare cu privire la factori care afectează starea de conservare

Studiul 1.2. a evidențiat faptul că procesele de degradare și biodeteriorare a hârtiei sunt rezultatul existenței unor condiții care favorizează interacțiunile dintre suportul papetar (factori endogeni) și mediul înconjurător (factori exogeni). În acest context, prioritățile de cercetare în dezvoltarea unor metode viabile și sustenabile de restaurare/conservare a patrimoniului pe suport papetar ar trebui să plece de la următoarele ipoteze:

- *Eliminarea unor factori favorizanți*, atunci când există soluții care să nu pună în pericol integritatea fizică, calitativă și funcțională a obiectului. Dacă ne referim la cele două grupe de factori, posibilitățile de identificare a unor astfel de soluții sunt limitate deoarece:

- *Factorii endogeni*, legați de compoziția hârtiei și tehnologia de fabricație nu pot fi eliminați; dar sunt necesare studii pentru găsirea unor soluții de eliminare a produselor de reacție care întrețin și favorizează reacțiile de degradare, cu referire particulară la compușii acizi sau colorați. (**Prioritate inclusă în Protocolul de cercetare**)

- *Factorii exogeni*, în particular cei care definesc climatul, se află de cele mai multe ori într-o interconexiune complexă cu climatul regional, cel local și microclimatul creat în spațiile de expunere sau păstrare/depozitare. Ca atare, nu se poate vorbi de o eliminare a unor condiții favorizante, ci doar de controlul unor parametri și păstrarea în anumite limite de toleranță.

- *Eliminarea sau limitarea interacțiunilor directe dintre factorii endogeni și exogeni* prin crearea de bariere la interfața dintre suportul papetar și factorii externi, cum ar fi: barieră la absorbția vaporilor de apă și a gazelor din mediul înconjurător; barieră la absorbția radiațiilor ultraviolete; bariere la atacul microbial, ș.a. (**Prioritate inclusă în Protocolul de cercetare**)

A. Priorități de cercetare cu privire la metodele și materialele aplicate în restaurare –conservare.

Decontaminarea într-o singură fază: Prioritatea de cercetare este identificarea tratamentelor fizice care produc efecte simultane de dezinfectie și curățire, au cel mai mic impact asupra suportului celulozic și asupra cernelurilor/pigmenților și tratamentul este de durată mică. Tratamentul în plasmă rece de înaltă frecvență reprezintă o variantă atractivă pentru decontaminarea într-o singură fază, deoarece: operația este sigură și netoxică pentru mediu; prin ajustarea condițiilor de procesare se pot activa câteva mecanisme care operează simultan conducând la trei tipuri de procese asupra materialelor papetare - curățirea și dezinfectia (sterilizarea), și activarea suprafeței pentru aplicarea eficientă a materialelor de consolidare. **Protocolul de cercetare include studii** care să răspundă în ce măsură diferite tipuri de tratament în plasmă afectează celuloza și alte componente ale hârtiei, care este eficiența de decontaminare și cum sunt influențate tratamentele de consolidare.

Simplificarea operației de dezacidificare: Dezacidificarea este o operație laborioasă și costisitoare în restaurarea suporturilor papetare, dar absolut necesară pentru eficiența de conservare. Având în vedere probabilitatea mare de realizare a decontaminării pe cale uscată prin tratament în plasmă a hârtiei, **Protocolul de cercetare include** studii privind efectele acestui tratament asupra eliminării acidității generate prin procesele chimice și biochimice de degradare și posibilitatea de a furniza alcalinitatea de rezervă prin tratamentele de consolidare.

Chitosanul ca material multifuncțional de consolidare și conservare: Derivații de chitosan prezintă un interes deosebit în vederea înlocuirii agenților de consolidare tradiționali, deoarece întrunește o serie de proprietăți specifice cum ar fi biocompatibilitatea, nontoxicitatea, încărcarea cationică naturală și activitatea antimicrobiană. Prioritățile de cercetare, incluse în **Protocolul de cercetare**, vizează următoarele aspecte: sinteza unor derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru/slab alcalin, care să elimine principală limită în utilizarea chitosanului nativ – dizolvarea la pH acid; obținerea de derivați de chitosan cu hidrofobicitate mărită pentru a reduce caracterul hidrofil și respectiv capacitatea de absorbție a apei; sinteza unor derivați de chitosan cu activitate antimicrobială sporită; studiul interacțiunii dintre derivații de chitosan și diferite sisteme de nano-particule care să permită realizarea consolidării hârtiei cu filme multifuncționale, estetice și reversibile.

Bibliografie selectivă

- Andrew, S.T., Andrew, W., Baker, C. (1992), *JAIC* **31** (3), 313-323
- Amann R. I., Ludwig W., Schleifer K-H., 1995, *Microbiology Reviews*, 59: 143-169
- Ardelean, E. Niculescu, Gh. Grozea, C. Bobu, E., *Cell. Chem. Techn.* **45** (1-2), 97-103 (2011)
- Baldin, A., Calvini, P., Zappala, M.P. (2008), *Restaurator* **29**(2), 107-124
- Bansa, H., Ishii, I. (1997), *Restaurator* **18**(2), 51-72
- Baranski, A. (2002), Ageing kinetics of cellulose and paper, *Restaurator*, vol 23, pp. 77-88
- Bigourdan, J.L., Reilly, J.M. (2008), "Effects of Fluctuating Environments on Paper Materials: Stability and Practical Significance for Preservation", Publisher: Image Permanence Institute, Rochester Institute of Technology
- Bobu, E., Popa, V.I. (1998), „Procese chimico-coloidale la fabricarea hârtiei”, Ed. Cermi, Iași
- Carter, H.A. (1996), *J.Chem. Educ.* **73**(11), 1068-1073
- Dunca, S., Stefan, M., Tănase, C., Cojocariu, A., Ioanid, G., Rusu, D. (2007), "High frequency cold plasma – an ecological treatment for the microbial decontamination on organic materials", 7th Int. Conference SGEM, Albena, Bulgaria
- Ellis, D. I. și Goodacre, R., (2006), *Analyst*, Vol. 131, pp. 875-885
- Falkiewicz-Dulik, M., Janda, K., Wypych, G. (2010), "Handbook of Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization", ChemTec Publishing
- Flynn R., 2008, *The Audubon Price Guide Book*, Holly Creek Dr., Michigan, pp:63
- Giovannini, A. (1995), "De Tutela Librorum: La Conservation Des Livres Et Documents D'archives", Ed. de l'Institut d'études sociales, Genève, p. 55-194
- Havermans, J.B. (1994), *Restaurator* **16**(4), 209-233
- Havermans, J.B. (2011), "Gamma Disinfection of Lingo Cellulose Historical Collections", *Proceedings of New Approaches to Book and Paper Conservation – Restoration in Europe Conference*, Horn, Austria, p. 559-574
- Hon, D.N-S. (1976), *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **14**, 2513 - 2525
- Ioanid, G., Părpăuță, D.E. (2005), „Aplicații ale plasmei reci de înaltă frecvență în domeniul restaurării-conservării”, Ed.Performantica, Iași, p.149
- Librando, V., Minniti, Z. and Lorusso, S. (2011), *Conservation Science in Cultural Heritage, Historical-Technical J.*, Vol. 11, pp. 249-268.
- Łojewski, T., Miskowicz, P., Missori, M., Lubanska, A., Łojewska, J. (2010), *Carbohydr. Polym.* **82**(2), 370–375
- May, E., Jones, M. (2006), „Conservation science: heritage materials”, RSC Publishing, p. 39
- Moldoveanu, A. (1999), „Conservarea preventivă a bunurilor culturale”, ed. I-a, Ed. Centrului pentru Formare, Educație Permanentă și Management în Domeniul Culturii, București

- Moldoveanu, A. (2003), „Conservarea preventivă a bunurilor culturale”, ed. a II-a, Ed. Centrului pentru Formare, Educație Permanentă și Management în Domeniul Culturii, București
- Moropoulou, A., Zervos, S., and Maurantonis, P. (2001): *Restaurator* 22 (3): 146-163
- Mustață, M. (2001), „Insecte dăunătoare cărților”, Ed. Corson, Iași
- Nicu, R., Lupei, M., Bobu, E. (2012), “Functional coating based on chitosan derivatives for paper applications”, *Proceedings of 1st Conference of COST Action FP 1003*, Barcelona, Spania
- Oprea, F. (2009) ”Manual de restaurare a cărții vechi și a documentelor grafice”, Ed. MNLR , București
- Pinzari F., Montanari M., Michaelsen A., Piñar G., (2010), *Coalition*, 19: 6-13
- Popescu, A. (2008), “Prezervarea și conservarea patrimoniului documentar național. Concept și dinamică”, Teza de doctorat, Universitatea din București
- Porck, H.J. (2000), “Rate of paper degradation. The predictive value of artificial aging tests”, European Commission on Preservation and Access, Amsterdam
- Rabea, E.M., Badawy, C., Stevens, G., Smaghe, W., Steurbaut, W. (2003), *Biomacromol.* 4(6), 1457-1465
- Rakotonirainy, M., Mesquita, N., Portugal, A., Videira, S., Rodrigues-Echeverria, S., Bandeira, A.M.L., Santos, M.J.A., Freitas, H. (2009), *Int. Biodeter. & Biodegr.* 63(5), 626-629
- Sarantopoulou, E., Kollia, Z., Gomoiu, I. (2006), *Appl. Phys. A.* 83(4), 663–668
- Shahani, C. (1995), “Accelerated aging of paper: Can it really foretell the permanence of paper”, *Proceedings from the ASTM/ISR Workshop on the Effects of Aging on Printing and Writing Papers*, Philadelphia
- Strlic, M., Selih, V.S., Kolar, J., Kocar, D., Pihlar, B., Ostrowski, R., Marczak, J., Strzelec, M., Marincek, M., Vuorinen, T., Johansson, L.S. (2005), *Appl. Phys. A.* 81(5), 943–951
- Strlič, M., Kralj, Cigić, I., Kolar, J., de Bruin, G., Pihlar, B. (2007), *Sensors* 7(12), 3136-3145
- Tiano, P. (2002), „Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods”, Ninth ARIADNE Workshop
ARCCHIP, Prague
- Trafela, T., Strlic, M., Kolar, J., Lichtblau, D.A., Anders, M., Mencigar, D.P., Pihlar, B. (2007), *Anal. Chem.* 79(16), 6319-6323
- Ursescu, M., Lisă, G., Măluțan, C., Ciovică, S. (2009), *Cellulose Chem. Technol.* 43(9-10), 427-434
- Vinas, V., Vinas, R. (1992), „Les techniques traditionnelles de restauration: un etude RAMP”, UNESCO, Paris
- Vilmont, L.B. (1996), “Étude comparative des procédé de renforcement mécanique des papiers par thermocollage et clivage”, 11th Triennial Meeting, Edinburgh, p. 552-559
- Vohrer, U., Trick, I., Bernhardt, J., Oehr, C., Brunner, H. (2001), *Surface and coatings technology* 142-144, 1069-1073
- Vornicu, N., Bibire, C. (2004), „Metode de investigare științifică a operelor de artă”, Ed. Trinitas, Iasi, p.175
- Zervos S., Moropoulou A., (2006), *Restaurator*, 274, 219–274.