

# Rezumatul etapei

## Scopul cercetărilor

Obiectivul general al proiectului Paphercon vizează dezvoltarea, implementarea și validarea unei metode integrate de conservare sustenabilă a documentelor pe suport papetar, bazată pe cuplarea tratamentului de sterilizare în plasmă rece de înaltă frecvență (HF) cu aplicarea la suprafața hârtiei a unor filme compozite pe bază de derivați de chitosan multifuncționali care, pe lângă funcția de consolidare să prezinte proprietăți de barieră față de umiditate și dezvoltare microbiană. Etapa a II-a a proiectului include faza de dezvoltare și a avut ca scop realizarea unor studii experimentale individuale cu privire la noi materiale de consolidare multifuncționale și respectiv, tratamente de sterilizare în plasmă rece HF. Rezultatele acestor studii vor constitui baza științifică și tehnică pentru etapa de implementare, care constă în cuplarea ambelor tipuri de tratamente într-o tehnologie sustenabilă de restaurare-conservare a documentelor pe suport papetar.

## Obiectivele etapei și principalele realizări

**Obiectivul A:** Dezvoltarea, caracterizarea și evaluarea unor derivați de chitosan cu funcționalități specifice în conservarea patrimoniului pe suport papetar

1. Cercetările de laborator au condus la stabilirea unor metode reproductibile de sinteză a trei derivați de chitosan (DCh) *solubili în apă la pH neutru/alcalin* și cu funcționalități specifice, confirmate prin mai multe metode de caracterizare. În procesele de restaurare și conservare, funcțiile specifice sunt: azot *cuaternar* (DCh1) cu substituent sare cuaternară de amoniu prezintă activitate antimicrobiană la pH neutru/alcalin; grupa *alchil* (DCh2) este sintetizat pentru a permite o anumită mobilitate de orientare a grupelor alchil la suprafața filmului și pentru a conferi caracter hidrofob suprafeței; gruparea *carboximetil* (DCh3), un polimer amfoter (grupe anionice și cationice) care formează filme cu rezervă alcalină și proprietăți de consolidare.

2. Evaluarea derivaților de chitosan pe probe de hârtie model a permis identificarea unor combinații ale acestora în formule optime de tratare la suprafața ale hârtiei care permit: *creșterea cu peste 100% a indicilor de rezistență mecanică* importanți pentru consolidarea suporturilor papetare (număr de duble îndoiri, alungirea la rupere). Creșterile cele mai mari ale indicilor de rezistență s-au obținut prin acoperirea hârtiei cu 2-3 straturi pe bază de *DCh1 și/sau DCh3*; *hidrofobizarea suprafeței hârtiei* s-a realizat cu filme care conțin *DCh2*, demonstrându-se posibilitatea de a *reduce absorbția apei la suprafața hârtiei cu peste 200%*; *inhibarea dezvoltării microbiene* pe suprafața hârtiei s-a înregistrat pentru toate tipurile de derivați, dar *DCh1* a dat cele mai bune rezultate față de bacterii și *DCh2* față de fungii. Rezultatele au fost confirmate parțial prin teste pe hârtie îmbătrânită natural (H1- carte sec. al XIX-lea, fabricată industrial; H2 carte sec. al XIX-lea, din hârtie fabricată manual) care au demonstrat în plus că derivații de chitosan nu au impact asupra cernelurilor de tipar.

**Obiectivul B:** Studiarea efectelor tratamentelor în plasmă asupra suporturilor papetare și utilizarea rezultatelor la fundamentarea proiectării tehnologice a unei instalații noi de tratament în plasmă rece HF.

1. S-au realizat două serii de experimente pe suporturi papetare diferite, în care s-a variat durata de descărcare a plasmei în azot ( $N_2$ ) și în amestec  $Ar:O_2$ . Rezultatele au evidențiat că descărcarea în  $N_2$  este mai eficientă pentru fungii, în timp ce descărcarea în amestec  $Ar/O_2$  este mai eficientă pentru bacterii. În cazul obișnuit al contaminării mixte, durata de sterilizare nu poate fi coborâtă sub 20 minute pentru nici unul din gaze. De asemenea, indiferent de natura chimică a gazului, se înregistrează: scăderi ale indicilor de rezistență și creșterea ușoară a conținutului de galben; modificări ale cernelurilor cu pigment anorganic Cinabru (HgS). Aceste modificări se accentuează cu durata tratamentului și sunt mai severe pentru *descărcarea în  $Ar:O_2$* .

2. Studiul privind efectele tratamentelor în plasmă au arătat că cele două instalații de laborator (identice constructiv, dar una cu descărcare în azot și alta cu descărcare în  $Ar:O_2$ ) nu permit optimizarea tratamentului de sterilizare deoarece la durată minimă pentru decontaminare biologică totală (20 minute) se produc modificări ale proprietăților hârtiei care nu pot fi neglijate. În acest context, proiectarea noii instalații de tratament în plasmă are ca obiectiv principal eliminarea limitelor identificate prin: realizarea unui generator de înaltă frecvență cu posibilitatea de variație continuă a puterii și timpului, care să permită adaptarea duratei de tratament în funcție de suportul papetar; construcția unui reactor cu sistem de alimentare cu gaze din mai multe surse și reglarea presiunii de lucru, care va utiliza electrozi interiori diferiți ca formă și dimensiuni în funcție de formatul hârtiei.

**Activități de diseminare:** 1. Întreținerea și dezvoltarea paginii de web a proiectului - [www.paphercon.ro](http://www.paphercon.ro);

2. Comunicări științifice pe tema de cercetare a proiectului: la manifestări științifice internaționale - 5

3. Publicații: 2 articole în reviste cotate ISI; 1 articol în revistă CNCSIS

## Descrierea științifică și tehnică a etapei a II-a

### Conținutul raportului

**Obiectivul general** al acestei etape este de a dezvolta și evalua individual noi materiale pe bază de chitosan ca aditivi multifuncționali în restaurare/conservare și a tehnicii de tratament în plasmă rece HF ca soluție neinvazivă de curățire și sterilizare a documentelor pe suport papetar.

**Activitățile prevăzute în Planul de realizare:** Planul de realizare s-a adaptat bugetului alocat pentru etapa a II-a prin transferarea unor activități în etapele următoare, respectiv: realizarea de materiale compozite pe bază de derivați de chitosan; tratamente combinate de sterilizare în plasmă și consolidare cu derivați de chitosan; studii de fezabilitate tehnică pentru noua instalație de tratament în plasmă. În continuare se prezintă sintetic modul de abordare și rezultatele cercetării derulate în cadrul următoarelor activități:

**2.1** Sinteza, caracterizarea și evaluarea derivaților de chitosan multi-funcționali pentru aplicații în conservarea patrimoniului pe suport papetar

**2.2** Studiul interacțiunilor dintre derivații de chitosan și diferite tipuri de suporturi papetare

**2.3** Cercetări privind efectele tratamentelor în plasmă rece de înaltă frecvență HF asupra proprietăților fizice, chimice și biologice ale materialelor papetare și asupra rezistenței la îmbătrânire a hârtiei

**2.4** Proiectarea tehnologică unei instalații noi pentru tratamente în plasmă rece HF cu funcționalitate extinsă

### 2.1 Sinteza, caracterizarea și evaluarea derivaților de chitosan multi-funcționali pentru aplicații în conservarea patrimoniului pe suport papetar

#### 2.1.1 Conceptul programului experimental

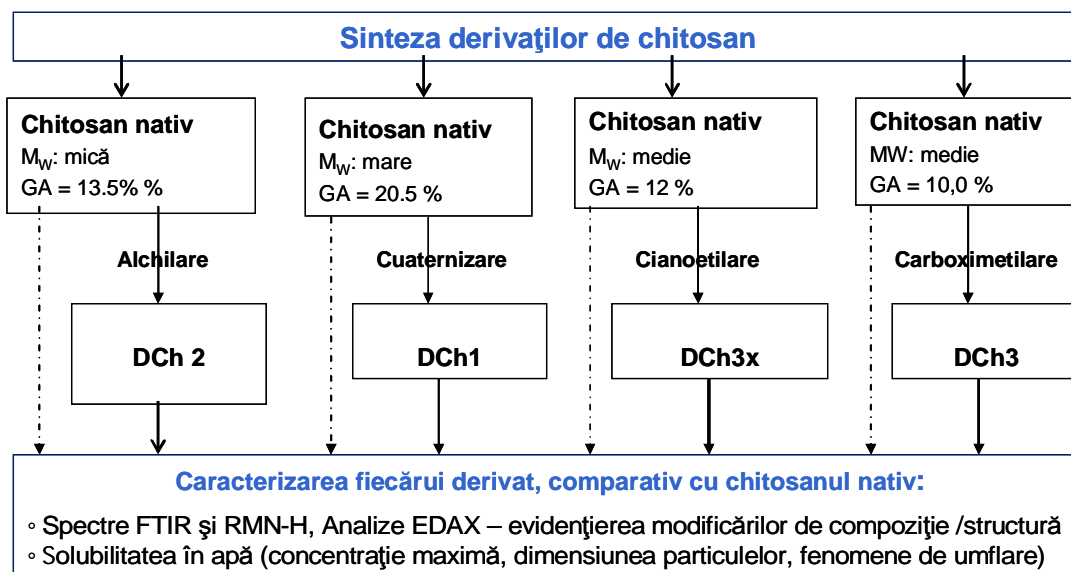
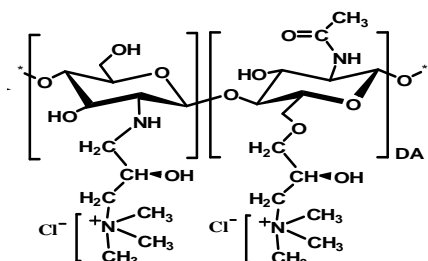


Figura 1: Etapele programului experimental

Matricele bioactive care se bazează pe prezența de grupări bioactive de tipul amino pe lanțul polizaharidic al chitosanului sunt intens studiate în prezent pentru aplicații în protecția antimicrobiană. Mai mult de atât, prezența grupelor hidroxil în structura moleculară îi conferă chitosanului capacitatea de a forma legături de hidrogen cu fibrele celulozice și respectiv potențial de utilizare ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență. Dar, insolubilitatea chitosanului în apă la pH neutru/alcalin limitează astfel de aplicații, motiv pentru care, unul din obiectivele principale ale proiectului *Paphercon* constă în modificarea chimică a chitosanului pentru obținerea de derivați cu anumite funcții specifice care să fie solubili în apă și să poată fi aplicați prin metode convenționale la restaurarea/conservarea documentelor pe suport papetar. În acest scop, s-a elaborat programul experimental prezentat în Figura 1, care inițial a inclus numai primii 3 derivați de chitosan (DCh1, DCh2 și DCh3x), dar ulterior li s-a adăugat un alt derivat (DCh3) deoarece metoda de sinteză a derivatului cianoetilat a creat dificultăți de reproductibilitate..

### 2.1.2 Sinteza și caracterizarea derivatului de chitosan cuaternar (DCh1)

Chitosanul cuaternar a fost ales pentru acest studiu deoarece reacția de sinteză permite obținerea unor derivați cu grade mari de substituție, ușor solubil în apă și cu încărcare cationică pe tot domeniul de pH (Lupei, 2012).



Structura chimică - chitosan cuaternar

Protocolul de sinteză a derivatului cuaternar se bazează pe o reacție de substituție nucleofilă dintre chitosan și clorura de (3-Cloro-2-hidroxiopropil) N, N, N-trimetil-amoniu (Quat-188), în mediu slab alcalin. Indicele de substituție al produsului finit poate fi variat prin raportul Quat-188: chitosan. Metoda de sinteză este relativ simplă și are avantajul că reacția are în mediu apos, iar solvenții utilizați la purificare pot fi recuperați prin evaporare.

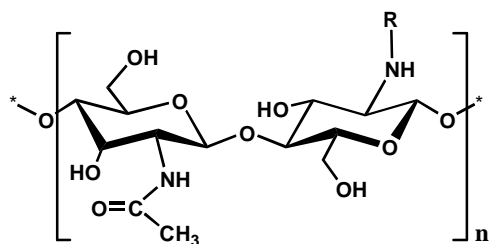
În această serie de experimente, s-au sintetizat 3 probe de chitosan cuaternar, care au fost caracterizate individual prin metodele prezentate în Tabelul 2.

Tabelul 1: Caracterizarea chitosanului cuaternar

Metoda de caracterizare	Modificări înregistrate	Observații
Spectre FT-IR	Modificări ale benzii 2918 cm <sup>-1</sup> specifice legăturii C-H din afara planului ciclului piranozic; apariția picului 970 cm <sup>-1</sup> corespunzător vibrațiilor de deformare a legăturilor C-H și a picului 930 cm <sup>-1</sup> corespunzător vibrațiilor de întindere specifică legăturii C-O din molecula agentului de cuaternizare	Arată că substituția are loc în principal la grupa hidroxil de la C <sub>6</sub> ; Confirmă introducerea sării cuaternare (Quat-188) în molecula chitosanului.
Spectre RMN-H	Prezența picurilor de la 4,31; 3,58; 3,22 și respectiv 2,53 ppm, atribuite protonilor din grupele N,N,N-trimetil, metilen și metin; prezența picurilor de la 1,91 ppm specific vibrațiilor atomilor de H din gruparea acetil și la 2,06 ppm specific grupelor metilen.	Confirmă existența grupelor alchil de la atomul de azot din sarea cuaternară (Quat-188) introdusă în molecula chitosanului.
Analiză EDAX	Creșterea conținutului de C (%W) și de Cl (%W) comparativ cu chitosanul nativ de plecare	Confirmă prezența clorului din sarea cuaternară Quat-188.
°Solubilitatea (d <sub>eq</sub> – timp) °Viscozitatea	Se solvă în apă la pH neutru, se obțin soluții clare când particulele au d <sub>eq</sub> ~ 70 nm	Soluțiile au viscozitatea ridicată, aproape la fel cu cea a chitosanului nativ

### 2.1.3 Sinteza și caracterizarea derivatului alchilat (DCh2)

Alchil-chitosanul a fost studiat în această etapă a proiectului deoarece poate forma filme cu caracter hidrofob pe suprafața hârtiei și astfel, să limiteze interacțiunea cu apa și umiditatea din atmosferă.



Structura chimică - N-alkil chitosan

Protocolul de sinteză a fost stabilit în baza unor studii derulate în ultimii ani la Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici de la UT Iași (Bobu et al, 2011a; Nicu et al, 2013).

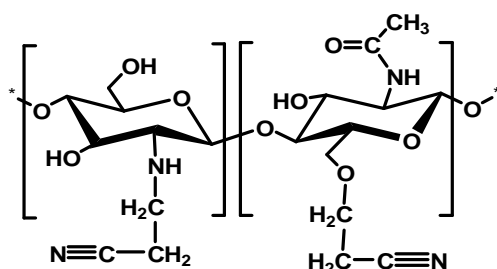
În această fază a cercetării, s-au sintetizat 3 probe de AlCh (aproximativ 2 g pentru fiecare probă) care au fost caracterizate individual prin diferite metode (Tabelul 1) și ulterior au fost utilizate în teste preliminare de tratare la suprafața a hârtiei.

**Tabelul 2:** Caracterizarea chitosanului alchilat

Metoda	Modificări înregistrate	Observații
Spectre FT-IR	Intensitatea picului de la 1575 cm <sup>-1</sup> , caracteristică grupelor (-NH <sub>2</sub> ) scade ca urmare a substituției N-alchil; apariția unui nou pic la 1519 cm <sup>-1</sup> , corespunzător pentru întinderea asimetrică a legăturilor de C-H în grupările metilen din lanțul alchil	Modificările indică faptul că reacția de alchilare are loc preferențial la grupele amino libere din structura chitosanului
Spectre RMN-H	Picuri de intensități relativ mari în intervalul 0,7-1,5 ppm: picul de la 1,3 ppm este atribuit atomilor de hidrogen din grupele (-CH <sub>2</sub> -), iar picul de la 0,9 ppm protonilor din grupele metil ale lanțului alchil; scăderea intensității picului specific pentru grupele amino libere de la valoarea de 1,9 ppm	Grefarea lanțurilor alchil la nivelul grupelor amino libere în urma reacției de aminare reductivă
Analiză EDAX	Creșterea conținutului de Cl (%W) față de chitosanul nativ de plecare	Confirmă formarea sării de amoniu (-NH <sub>3</sub> Cl <sup>+</sup> ) solubilă în apă
◦Solubilitatea (d <sub>eq</sub> – timp) ◦Viscozitatea	Se solvă ușor în apă, fără umflare; soluțiile sunt uniforme când particulele au diametru mediu echivalent - d <sub>eq</sub> ~230 nm	Viscozitatea soluțiilor este de 5-6 ori mai mică decât cea a chitosanului nativ

### 2.1.4 Sinteza și caracterizarea derivatului cianoetil-chitosan (DCh3x)

Introducerea grupelor cian (-CN) în molecula chitosanului conduce la intensificarea activității antimicrobiene a filmelor atât față de bacterii, cât și față de fungi, și le conferă filmelor rezistență mecanică mai bună (Lupei, 2012). În acest context, s-a considerat oportună sinteza și caracterizarea chitosanului cianoetilat din perspectiva unor aplicații în domeniul restaurării/conservării documentelor pe suport papetar.



**Structura chimică – N, O- cianoetil chitosan**

*Protocolul de sinteză:* Derivații de chitosan cianoetilați se obțin printr-o reacție de adiție tip Michael, între chitosan și acrilonitril, catalizată de o bază puternică (NaOH). În acest studiu, metoda de sinteză aleasă a constat într-o fază intermediară de obținere a alcali-chitosanului (alcalizarea chitosanului la temperatură de -20 °C. cu NaOH 30% w/w) la care se dozează acrilonitrilul proaspăt distilat, iar reacția are loc sub agitare lentă, timp de 24 h la temperatura de 5-8 °C. Produsul de reacție se obține în stare solidă, a se filtrează și se purifică prin spălare repetată cu acetonă și alcool etilic.

Ca și în cazul celorlalți derivați, în prima fază s-au sintetizat 3 probe de cianoetil-chitosan, care au fost caracterizate individual prin metodele stabilite în protocolul de cercetare (Tabelul 3). Deși, analizele spectrale (FTIR și RMN-H) au confirmat clar introducerea grupelor -CN în molecula chitosanului și realizarea unor grade de substituție mari, solubilitatea CECh-lui a fost limitată chiar la pH acid și a variat de la o probă la alta. Mai mult de atât soluțiile obținute prezintă nebulozități și tendință de gelifiere, chiar la concentrația de 1 g/L.

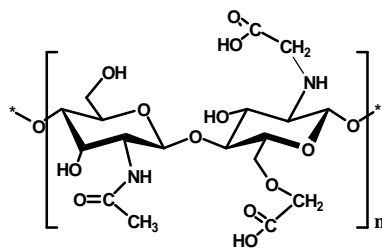
**Notă:** Deoarece, rezultatele primelor 3 sinteze au apărut neconcludente, s-a procedat la sinteza altor 2 probe de CECh, lucrându-se în paralel și în condiții identice. Dar, și aceste probe au diferit prin conținutul de azot și intensitatea modificărilor în spectrele FTIR, și au dat soluții neomogene. Astfel, s-a concluzionat că procedeul de sinteză adoptat nu este reproductibil în totalitate deoarece reacțiile au loc în mediu eterogen și sunt dificil de controlat. Principalul neajuns al metodei de sinteză este distribuția neuniformă a grupelor cian, care se reflectă în solubilitatea redusă și lipsa de omogenitate a soluțiilor. În acest context, s-a decis înlocuirea derivatului cianoetilat cu un alt derivat de chitosan, respectiv chitosan carboximetilat, care a mai fost sintetizat și evaluat la UTIASI pentru aplicații în restaurare (Ardelean, 2009).

**Tabelul 3:** Caracterizarea chitosanului cianoetilat

Metoda de caracterizare	Modificări înregistrate	Observații
Spectre <b>FT-IR</b>	◦ Apariția a două benzi spectrale la 2253 cm <sup>-1</sup> , caracteristică pentru legătura -C≡N și la 1456 cm <sup>-1</sup> , pentru legătura C-N.	Confirmă modificarea chimică a chitosanului prin reacția de cianoetilare.
Spectre <b>RMN-H</b>	◦ Prezența semnalelor în intervalul 2,6 - 2,9 ppm, atribuite protonilor din grupările metilen din imediata vecinătate a grupării nitril, și respectiv, în intervalul 2,9 - 4,0 ppm, atribuite grupelor metilen din imediata vecinătate a legăturii eterice.	Confirmă introducerea grupelor -CN în molecula chitosanului și faptul că reacția de cianoetilare are loc în principal la grupa hidroxil de la C6
<b>EDAX</b>	Creșterea conținutului de N (%W) față chitosanul nativ, dar există diferențe mari de la o sinteză la alta (± 1,4 unități procentuale)	Indică un grad de substituție ridicat, dar variabil, ceea ce arată că sinteza nu este reproductibilă
◦Solubilitatea (d <sub>eq</sub> – timp) ◦Viscozitatea	CECh-ul este solubil numai în soluție slabă de acid acetic (pH~4,0), după o perioadă lungă de umflare (10-11 ore); chiar în aceste condiții soluțiile nu sunt stabile, motiv pentru care nu se pot determina dimensiunile particulelor.	Soluțiile nu sunt omogene, ceea ce reflectă neuniformitatea distribuției grupărilor cian (-CN); din acest motiv nu a putut fi măsurată viscozitatea.

### 2.1.5 Sinteza și caracterizarea derivatului carboximetilat (DCh3)

Carboximetilarea chitosanului poate avea loc atât la grupa hidroxil primară de la C6, cât și la atomul de azot al grupării amino, când se obține un derivat de O, N – carboximetil chitosan, ușor solubil în apă la pH neutru și alcalin și cu foarte bune proprietăți filmogene (Bobu *et.al.*, 2011b; Ardelean *et al*, 2011).



**Structura chimică:**  
O, N-carboximetil chitosan

Protocolul de sinteză s-a stabilit plecând de la metoda dezvoltată anterior de către membrii echipei UT Iași (Ciolacu *et al*, 2003). Sinteza se bazează pe reacția chitosanului cu acidul monocloracetic, în prezența unui baze puternice (NaOH). Deoarece, proprietățile CMCh-ului sunt influențate de stoechiometria reacției, în acest studiu raportul chitosan:acid acetic a fost monitorizat cu atenție pentru a obține un compus ușor solubil în apă și care are caracter amfoter, respectiv să prezinte atât încărcare anionică, cât și încărcare cationică la pH neutru/slab alcalin.

**Tabelul 4:** Caracterizarea chitosanului carboximetilat

Metoda de caracterizare	Modificări înregistrate	Observații
Spectre <b>FT-IR</b>	Apariția benzilor de absorbție de la 1417, caracteristică [Y <sub>sim</sub> (COO)] și de la 1593, caracteristică [Y <sub>asim</sub> (COO)]; banda de la 1700, caracteristică N carboxymetil chitosan	Se confirmă prezența grupelor carboximetil atât la C <sub>6</sub> , cât și la azotul din gruparea amino
Solubilitatea	Solubilizarea în apă are loc după o fază de umflare care decurge încet, astfel că timpul minim de dizolvare completă (C ≤ 5 g/L); soluția rezultată are pH ~7,8, iar Viscositatea soluției la 5g/L este de cca. 10 ori mai mică decât a chitosanului nativ, iar particulele au d <sub>eq</sub> ~ 320 nm	Indică interacțiuni intramoleculare care modifică conformația liniară a lanțurilor macromoleculare, caracteristică polimerilor amfoteri
Densitate de încărcare ionică	◦ cationică (μeq/g): 8800 la pH~5,0; 5800 la pH ~8,0 ◦ anionică (μeq/g): 3600 la pH ~5,0; 4900 la pH ~8,0;	Confirmă caracterul amfoter cu predominarea încărcării cationice, atât la pH slab acid, cât și alcalin

### 2.1.5 Concluzii

- În urma caracterizării derivaților de chitosan sintetizați, se poate concluziona că metodele de sinteză propuse pentru derivații alchil, cuaternar și carboximetil-chitosan sunt reproductibile și permit obținerea de derivați solubili în apă la pH neutru/slab alcalin.
- Metodele de sinteză propuse sunt eficiente cu privire la introducerea grupelor funcționale țintite pentru efecte specifice în restaurare / conservare, precum: azotul cuaternar (DCh1) pentru a conferi activitate antimicrobiană la pH neutru datorită încărcării cationice pe tot domeniul de pH și capacitate de consolidare bună; radicali alchil (DCh2) pentru formarea de filme cu caracter hidrofob; carboximetil (DCh3) care conferă chitosanului caracter amfoter ce permite formarea de filme uniforme la suprafața fibrelor și structuri complexe cu celuloza.
- Cianoetil-chitosanul (DCh3x) a fost luat în studiu cu scopul de a realiza filme cu activitate antimicrobiană față de un spectru mai larg de microorganisme datorită activității suplimentare a grupei cian, care este independentă de încărcarea cationică așa cum este cazul chitosanului. Dar așa cum s-a arătat, metoda de sinteză aleasă nu a dat rezultatele scontate în special datorită faptului că reacțiile au loc în mediu eterogen. Deoarece toate metodele identificate în literatură implică reacții în mediu eterogen, s-a renunțat la acest derivat de chitosan.

## 2.2 Studiul interacțiunilor dintre derivații de chitosan și diferite tipuri de suporturi papetare vechi, simulate sau reale

### 2.2.1 Testarea derivaților de chitosan pe hârtie obținută în laborator

#### 2.2.1.1 Programul experimental

*Alegerea hârtiei martor "Model 1":* Derivații de chitosan sintetizați s-au evaluat prin depunerea de filme pe hârtie obținută în laborator din amestec de celuloză din rășinoase și foioase, fără nici-un adaos de aditiv. S-a ales această soluție pentru a avea hârtie „Model 1” de compoziție cunoscută și în general simplă, care să permită înțelegerea interacțiunilor cu chitosanul și derivații de chitosan (DCh) fără interferența altor chimicale, utilizate în mod curent în procesele de fabricare a hârtiei (materiale de umplere și de înclieiere/hidrofobizare, alți aditivi).

Programul experimental a inclus câteva etape distincte care sunt prezentate în Figura 2. S-au realizat două serii de experimente: în prima serie s-a aplicat un singur strat de soluție de polimer (DCh și chitosanii nativi) pe ambele fețe și evaluarea efectelor asupra proprietăților hârtiei s-a făcut comparativ cu chitosanul nativ utilizat în sinteză; în a doua serie, s-au aplicat 3 straturi succesive de polimer (DCh1, DCh2 și DCh3) pe ambele fețe și s-au măsurat proprietățile hârtiei după aplicarea fiecărui strat pentru a evalua influența gramajului stratului de acoperire și a numărului de straturi. În toate aceste experimente s-a lucrat cu soluții de concentrație constantă (5 g/L), preparate prin dizolvarea în apă a derivaților de și în soluție de acid acetic 0,1M pentru chitosanii nativi.

#### 2.2.1. Efectele tratamentelor cu chitosan/derivați de chitosan asupra proprietăților fizico-mecanice

*Tratamente cu un singur strat:* După aplicarea filmelor de polimer, uscarea și condiționarea, probele de hârtie au fost evaluate prin metode standard cu privire la: indice de rezistență și deformație la solicitări de întindere; rezistență la duble îndoiri; indice de absorbție a apei Cobb<sub>60</sub>.

Rezultatele au arătat că toți derivații de chitosan produc creșteri ale proprietăților de rezistență mecanică, în special ale numărului de duble îndoiri și ale deformației la rupere. Creșterile sunt mai mici decât cele date de chitosanul nativ corespunzător, dar abaterea standard a măsurătorilor individuale (au fost testate minim 10 epruvete din fiecare serie de probe) este mult mai mare în cazul chitosanului nativ, ceea ce arată că filmele pe bază de derivați sunt mai uniforme (în plus, chitosanul nativ se solvă numai la pH acid).

Energia absorbită la rupere este un indice de rezistență care cumulează efectele sarcinii de tracțiune și ale alungirii la rupere, care alături de duble îndoiri sunt cele mai importante caracteristici ce definesc durabilitatea în timp a suporturilor papetare. Toți derivații de chitosan conduc la creșteri de peste 70% ale energiei absorbite și de până la 300% a numărului de duble îndoiri, cu excepția derivatului DCh2 care dă creșteri de numai 45%. Astfel, se poate concluziona că tratamentele cu DCh măresc durabilitatea hârtiei prin creșterea rezistenței la solicitări de repetate în timp (Bobu *et. al*, 2013).

Capacitatea de absorbție a apei este influențată semnificativ numai în cazul tratamentului cu DCh2 (indicele Cobb<sub>60</sub> scade cu cca. 27%) datorită prezenței grupelor alchil cu caracter hidrofob, ce au fost introduse cu acest scop în molecula chitosanului. Totuși rezultatele sunt sub așteptări deoarece nu se poate vorbi de o suprafață hidrofobă la un indice Cobb<sub>60</sub> de 63 g/m<sup>2</sup>. Efectul de hidrofobizare redus s-ar putea datora absorbției soluției de

polimer (de viscozitate redusă) cu viteză mare în structura poroasă a hârtiei și lipsa unui film uniform pe suprafața hârtiei. Ipoteza migrării polimerului în porii interni ai hârtiei este plauzibilă și în celelalte cazuri deoarece numai blocarea porilor ar putea explica ușoara reducere a absorbției apei în cazul derivaților care formează filme cu hidrofilie ridicată.

*Tratamente cu 1-3 straturi:* A doua serie de experimente a avut ca scop evaluarea efectelor maxime ce se pot obține prin creșterea gramajului total al acoperirii, realizată prin depunerea de straturi succesive. Evoluția indicilor de rezistență mecanică a confirmat ordinea de influență pozitivă a celor trei derivați (DCh1 ≈ DCh3 >> DCh2) stabilită la aplicarea unui singur strat.

### 2.2.1.3 Efectele tratamentelor cu chitosan/derivați de chitosan asupra proprietăților antimicrobiene

*Suporturi papetare vechi, îmbătrânite natural:* Pentru faza de integrare a materialelor noi cu tehnica de tratament în plasmă rece HF, în Etapa III- 2014 a proiectului sunt incluse teste de evaluare pe suporturi papetare vechi, îmbătrânite natural. Pentru selectarea hârtiilor îmbătrânite natural s-au examinat 28 specimene de hârtie fabricate industrial în perioada 1850-1950 și 15 specimene de hârtie fabricată manual în perioada 1835–1880. În final s-au identificat și caracterizat două de suporturi papetare ca martori de referință: *Martor H1* - carte algebră din sec. al XIX-lea (~ 1870), fără valoare de patrimoniu, pe hârtie fabricată industrial din celuloză înălbătită de lemn, tipărită cu cerneală roșu-negru (arhive muzeu – partenerul CMNM) ; *Martor H2* - carte religioasă sec. al XIX-lea (~1884), fără valoare de patrimoniu, pe hârtie de fabricație manuală din fibre textile, cu file tipărite alb-negru și roșu-negru (arhive bibliotecă – partenerul UAIC).

Alegerea și caracterizarea acestor martori (H1 și H2) în această etapă a proiectului s-a făcut din două motive: pentru a avea o fundamentare în alegerea sortimentelor de hârtie model luate în studiu la activitățile 2.2. și 2.3; pentru a obține informații privind natura și intensitatea contaminării microbiologice a documentelor de arhivă care să fie utilizate la evaluarea proprietăților antimicrobiene ale filmelor de derivați de chitosan (Activitatea 2.2) și de evaluare a eficienței de sterilizare a tratamentelor în plasmă (Activitatea 2.3).

*Alegerea microorganismelor test:* În cadrul investigațiilor inițiale asupra probelor de hârtie din carte veche (H1 și H2), s-au prelevat probe prin metoda amprentării din mai multe zone care prezentau atac biologic. În urma studierii caracteristicilor macro- și micro-morfologice, s-au identificat genurile cele mai frecvente pentru fiecare tip de hârtie (Tabelul 5).

**Tabelul 5:** Genuri de bacterii și fungi identificate pe H1 și H2

Hârtie martor	Bacterii	%	Fungi	%
H1	<i>Clostridium</i>	40	<i>Penicillium</i> <i>sp.2</i>	100
	<i>Pseudomonas</i>	40		
	<i>Micrococcus</i>	20		
H2	<i>Bacillus</i>	71	<i>Penicillium</i> <i>sp.1</i> <i>Alternaria</i>	85
	<i>Clostridium</i>	18		
	<i>Pseudomonas</i>	11		

*Activitatea antibacteriană:* Pentru evaluarea activității antibacteriene a filmelor de chitosan și derivați de chitosan aplicate la suprafața hârtiei, s-au utilizat microorganisme test aparținând genului *Bacillus* (bacterie gram-pozitivă). Alegerea unei tulpini de bacterii Gram-pozitive a avut în vedere faptul că acestea sunt mult mai rezistente la acțiunea bactericidă a chitosanului (Lupei, 2012) comparativ cu cele Gram-negative. Aprecierea dezvoltării bacteriene s-a făcut conform standardului SR EN ISO 846/2000 (metoda B).

Aplicarea derivaților din chitosan în mai multe straturi și respectiv, creșterea gramajului acoperirii, conduce la efecte de inhibare care depind atât de numărul de straturi, cât și de tipul de derivat: diferențele între 2 și 3 straturi apar nesemnificative în cazul derivatului DCh2 dar sunt consistente în cazul derivatului DCh1 care produce o inhibare totală a dezvoltării pentru tulpina III<sub>2</sub>; în cazul tulpinii IV<sub>2</sub>, cu morfologie diferită de cea a tulpinii III<sub>2</sub> s-a constatat

*Activitatea antifungică:* Pentru evaluarea efectului antifungic au fost utilizate două proceduri experimentale: A) *pulverizarea* fragmentelor de hârtie cu suspensie de condii ( 2 sușe de *Penicillium*, *sp.1* și *sp. 4*) și plasarea lor pe medii nutritive artificiale; B) *inundarea* suprafeței mediului de cultură cu suspensie de condii și plasarea fragmentelor de hârtie tratată pe suprafața mediului nutritiv.

În cazul probelor cu un singur strat, pe bază de chitosan sau derivați de chitosan, nu au fost remarcate efecte de inhibare față de fungi. *Probele de hârtie acoperite cu 2-3 straturi de derivați de chitosan* au prezentat activitate antifungică care variază în funcție de metoda de inoculare (pulverizare sau inundare) precum și în funcție de tulpina de *Penicillium*. În general, nu s-au constatat diferențe între acoperirile cu două și trei straturi; de aceea, în tabele 6-7 sunt sintetizate rezultatele pentru acoperiri cu 2 straturi, dar care au gramaj diferit. Se remarcă faptul

că tratamentele cu derivați de chitosan pot inhiba semnificativ dezvoltarea fungilor ce se dezvoltă pe suport papetar.

**Tabelul 6:** Gradul de acoperire – metoda pulverizării

Derivatul de chitosan	<i>Penicillium 1</i> GA, %	<i>Penicillium 4</i> GA, %
Hârtie netratată	100	100
DCh1	79	60
DCh2	68	85
DCh3	97	98

**Tabelul 7:** Gradul de acoperire – metoda inundării

Derivatul de chitosan	<i>Penicillium 1</i> GA, %	<i>Penicillium 4</i> GA, %
Hârtie netratată	25-30	35-40
DCh1	8	20
DCh2	0	0
DCh3	6	30

## 2.2.2 Testarea derivaților de chitosan pe hârtie fabricată industrial

### 2.2.2.1 Fundamentarea programului experimental

*Alegerea sortului de hârtie fabricată industrial (Model 2):* Acest studiu a fost conceput pentru evaluarea cât mai completă a interacțiunilor dintre derivații de chitosan și suportul papetar. În acest sens s-a stabilit alegerea unui sort de hârtie fabricată industrial care să aibă compoziție mai complexă decât hârtia obținută în laborator (numai din amestec fibros, fără aditivi) și proprietăți apropiate de cele ale hârtiei suport din documentele de arhivă, respectiv martor H1. Astfel, s-a ales un sortiment de hârtie de tipar cu un anumit grad de îmbătrânire naturală (veche de 16 ani) ale cărei caracteristici principale sunt prezentate în Tabelul 8 comparativ cu proba martor H1 și respectiv hârtia obținută în laborator din studiul precedent (Model 1 mai apropiat de H2). Alegerea acestui tip de hârtie ca „Model 2” a avut în vedere și faptul că la UTIași există un stoc suficient care poate asigura necesarul pentru studiul de evaluare a efectelor tratamentului în plasmă (cap. 2.3), precum și pentru tratamente combinate din Etapa 2014.

*Alegerea tipurilor de tratamente cu derivați de chitosan:* Programul experimental de tratare la suprafață a hârtiei cu derivați de chitosan a fost conceput pe baza studiului realizat pe hârtie de laborator (cap. 2.2.1), considerând următoarele rezultate concludente: ◦ aplicarea multistrat a polimerului este mai eficientă decât aplicarea unui singur strat deoarece se reduce migrarea soluției de polimer în masa hârtiei; ◦ aplicarea celui de al treilea strat nu contribuie consistent la îmbunătățirea proprietăților hârtiei și în plus, gramajul acestui strat diferă mult de la un derivat de chitosan la altul, astfel încât comparația între derivați este dificilă. În acest context, programul experimental a vizat identificarea combinațiilor optime a câte 2 straturi de polimer în obținerea de acoperiri multifuncționale.

**Tabelul 8:** Caracterizarea hârtiei „Model 2” comparativ cu hârtia „Martor H2” și „Model 1

Caracteristici	Hârtie „Model 2”	Hârtie „Martor H2”	Hârtie „Model 1”
Originea epruvetelor	COMCEH Călărași	Carte veche (CMNM)	Formator laborator
Vârsta	16 ani	~140 ani	3 luni
Gramaj, g/m <sup>2</sup>	80	97.5	65
Conținut cenușă, %	11.5	22.3	0.35
Indice Cobb <sub>60</sub> , g/m <sup>2</sup>	51	58	91
pH extract apos	8.2	7.5	7.1
IRT, Nm/g (L / T)	42.3 / 20.8	24.7 / 17.9	57.6
Alungire, % (L / T)	1.84 / 4.44	1.37 / 1.86	2.42
Nr.duble îndoiri,( L/T)	18 / 9	9 / 6	212

### 2.2.2.2 Proprietăți fizico-mecanice ale hârtiei tratate cu două straturi de polimer

*Proprietățile de rezistență mecanică:* Spre deosebire de hârtia de laborator (Model 1) și hârtia fabricată manual (martor H2) care nu prezintă orientare a fibrelor în planul foii, în hârtia fabricată ca bandă continuă pe mașina de fabricat hârtie, fibrele sunt orientate preferențial pe direcția de mers a mașinii (longitudinală) ceea ce face ca unele proprietăți de rezistență să difere pe cele două direcții (longitudinal și transversal). Alegerea hârtiei



fabricată industrial a avut în vedere și acest aspect, ținând seama că proprietățile pe cele două direcții sunt influențate diferit de anumiți factori, inclusiv de aditivii pentru creșterea rezistenței. Influența diferitor tratamente asupra comportării epruvetelor la acțiunea eforturilor de tragere a fost urmărită prin măsurarea energiei absorbite la rupere (TEA J/m<sup>2</sup>). S-a ales acest indice de rezistență deoarece alături de numărul de duble îndoiri caracterizează cel mai bine durabilitatea hârtiei din documentele de arhivă. TEA crește consistent (între 25 și 110%) pentru toate combinațiile de tratament, atât pe longitudinal, cât și pe transversal; cele mai bune rezultate se obțin pentru DCh1 și DCh3, iar cele mai slabe pentru DCh2. Aceeași derivați sau combinațiile lor dau și creșteri foarte mari ale numărului de duble îndoiri (100 -300%). Evoluția acestor indici de rezistență suportă ipoteza că derivații de chitosan măresc plasticitatea structurii și pot contribui la îmbunătățirea durabilității hârtiei.

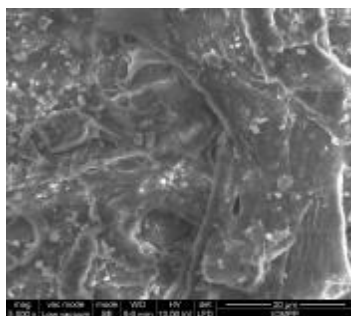
**Capacitatea de absorbție a apei:** Derivatul - DCh2 aplicat singular sau în combinație cu alți derivați produce un grad ridicat de hidrofobizare a suprafeței hârtiei, astfel că indicele de absorbție a apei scade de 2-3 ori față de martor. Derivații DCh1 și DCh3 produc creșteri ale hidrofiliei suprafeței hârtiei, creșteri care sunt mult mai mari decât în cazul hârtiei de laborator deoarece migrarea polimerului este mult redusă. În concluzie derivatul alchilat este aditivul de bază pentru a conferi caracter hidrofob acoperirilor de consolidare și poate fi combinat cu derivații care dau cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență pentru optimizarea procesului.

### 2.2.2.3 Proprietăți fizico-chimice ale hârtiei tratate cu două straturi de polimer

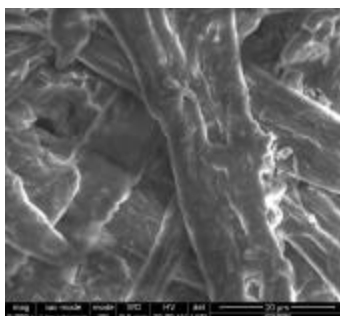
Probleme de hârtie din această serie de experimente au fost caracterizate din punct de vedere ale modificărilor fizico-chimice prin următoarele metode spectroscopie FTIR (ATR) și microscopie electronică de baleiaj (SEM), utilizând un microscop Quanta 200 cu sistem de analiză elementală EDAX.

**Spectre FTIR (ATR):** Prin analiza spectrelor FTIR, cele mai importante modificări s-au constatat în cazul hârtiilor tratate cu două straturi de derivat DCh3 care evidențiază modificări spectrale la suprafața picului - 3430 cm<sup>-1</sup>, corespunzător vibrațiilor caracteristice grupelor OH libere implicate în legături de hidrogen și deplasarea benzii de la 1620 cm<sup>-1</sup> din spectrul chitosanului spre 1650 cm<sup>-1</sup>. În cazul tratamentelor cu derivat de chitosan cuaternar se remarcă deplasări de benzi caracteristice de la 1596 cm<sup>-1</sup> la 1562 cm<sup>-1</sup>, apariția unei benzi noi la 1490 cm<sup>-1</sup> (azot cuaternar) și dispariția benzii caracteristice grupării -OH alcoolică primară (1263 cm<sup>-1</sup>). Modificările spectrale nu sunt foarte evidente pentru derivatul alchilat, probabil datorită gradului de substituție foarte mic.

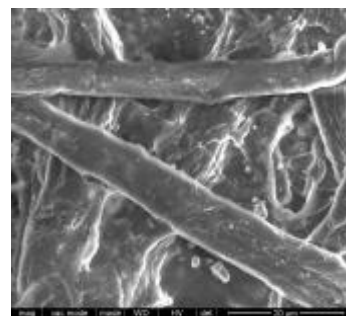
**SEM și analiza EDAX:** Imaginile SEM relevă unele diferențe importante între derivații de chitosan, legate de uniformitatea filmelor; mai jos sunt ilustrate imaginile SEM ale filmelor cu un singur polimer în cele 2 straturi. Deoarece gramajul filmelor de polimer a fost foarte mic, schimbările de compoziție elementală înregistrate prin analiza EDAX sunt neconcludente pentru această caracterizare. Toate probele au înregistrat o ușoară creștere a conținutului de azot care evident se datorează azotului din unitatea amino-glucozidică al chitosanului, dar este greu de corelat cu funcționalitatea fiecărui derivat.



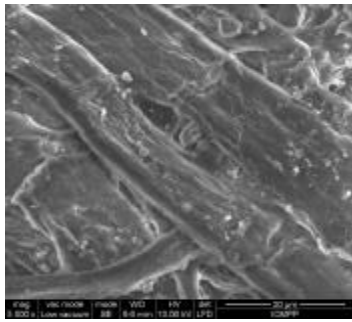
Martor



DCh 2/ DCh2



DCh1 / DCh1



DCh3 / DCh3

Analiza comparativă cu hârtia netratată (martor) arată că: filmele ACh/ACh, acoperă complet și uniform fibrele de la suprafața hârtiei (nu apar particule de pigment, evidente în cazul hârtiei netratate); filmele QCh/QCh prezintă unele zone mici neacoperite; acoperirile cu CMCh/CMCh conțin zone mari neacoperite. Uniformitatea filmelor și gradul de acoperire scad în ordinea:

$$\text{DCh2/DCh2} > \text{DCh1/DCh1} > \text{DCh3/DCh3}$$

Imaginile SEM ale filmelor cu derivați diferiți în cele două straturi au arătat că derivatul alchilat plasat în stratul exterior îmbunătățește substanțial uniformitatea filmului. Proprietățile filmogene excelente ale acestui derivat pot fi exploatate eficient în optimizarea proprietăților de barieră la apă cu cele de consolidare ale celorlalți doi derivați..

#### 2.2.2.4 Proprietăți antimicrobiene ale hârtiei tratate cu două straturi de polimer

**Activitatea antibacteriană:** Testarea activității antibacteriene s-a realizat prin metodele specificate anterior, dar în acest caz, microorganismele test au inclus și o bacterie Gram-negativă (*Pseudomonas* sp) alături de cea Gram-pozitivă (*Bacillus* sp). Activitatea antibacteriană debutează cu interacțiuni la suprafața celulelor și compromiterea peretelui celular. Sarcina negativă de pe suprafața celulelor bacteriilor Gram-negative este semnificativă, ceea ce duce la o adsorbție și aderență puternică pe filmele de derivați de chitosan cu încărcare cationică (Chung *et al*, 2004). Un astfel de mecanism explică clar eficiența tuturor derivaților față de acest tip de bacterii. Procesul este mai complex în cazul bacteriilor Gram-pozitive (Raafat *et al*, 2008) când se presupune că atașamentul bacteriei pe suprafața filmului s-ar putea face prin intermediul acidului lipoteichoic (LTA). Acest mecanism ar putea explica inhibarea totală a dezvoltării genului *Bacillus* numai pentru filmele de chitosan cuaternar, derivatul care conține azot cuaternar cu capacitate de complexare cu acidul LTA.

**Activitatea antifungică:** Testarea activității antifungice s-a realizat prin metodele descrise anterior (metoda pulverizării și metoda inundării) și cu aceleași tulpini de *Penicillium* (sp. 1 și sp.4) izolate din suporturile papetare vechi - H1 și H2). Rezultatele nu au fost foarte concludente dacă se consideră ambele metode de testare. Totuși metoda inundării dă rezultate concludente pentru efectul antifungic puternic al chitosanului alchilat, care produce o inhibare totală a dezvoltării ambelor specii.

#### 2.2.3 Concluzii

Studiul interacțiunilor dintre derivații de chitosan și suporturile papetare a constatat în realizarea de acoperiri cu filme de polimeri în trei serii de experimente (1 strat și 1-3 straturi pe hârtie Model 1; 2 straturi din același derivat de chitosan sau combinații de câte doi derivați) și evaluarea proprietăților fizico-mecanice, fizico-chimice și microbiologice. Analiza rezultatelor cumulate ale acestor investigații complexe a demonstrat că:

- Derivații de chitosan studiați oferă posibilitatea de a îmbunătăți substanțial proprietățile fizico-mecanice ale suporturilor papetare prin combinarea lor optimă în două sau trei straturi cu gramaj mic, dar bine controlat. Doi din derivații testați (DCh1 și DCh3) permit creșterea cu peste 100% a indicilor de rezistență mecanică importanți pentru restaurare-conservare (energia absorbită la rupere și numărul de duble îndoiri); alchil chitosanul are capacitate foarte bună de a forma filme uniforme cu caracter hidrofob care limitează considerabil interacțiunea dintre fibrele celulozice și umiditate, cu efect benefic asupra rezistenței la îmbătrânire a suporturilor papetare.
- Derivații de chitosan, aplicați în diferite combinații formează filme cu activitate antibacteriană și/sau antifungică a căror capacitate de inhibare diferă în funcție de specia de bacterii sau fungi. Combinațiile optime de DCh pot realiza inhibarea totală a dezvoltării bacteriilor gram-pozitive și gram-negative, precum și dezvoltarea genurilor de fungi investigate.
- În etapa următoare, optimizarea tratamentelor cu derivați de chitosan va pleca de la aceste rezultate, considerând proprietățile specifice demonstrate de fiecare derivat, dar și introducerea unor aditivi care să permită controlul viscozității soluțiilor, deoarece proprietățile reologice ale soluțiilor de polimer s-au dovedit a fi foarte importante în depunerea unor filme uniforme pe suprafața hârtiei.

## 2.3 Cercetări privind efectele tratamentelor în plasmă rece de înaltă frecvență HF asupra proprietăților fizice, chimice și biologice ale materialelor papetare și asupra rezistenței la îmbătrânire

### 2.3.1 Efectele tratamentului în plasmă asupra proprietăților materialelor papetare

#### 2.3.1.1 Conceptul programului experimental

În proiectul Paphercon, tratamentul în plasmă rece HF a fost propus ca metodă neconvențională și ecologică de sterilizare a suporturilor papetare vechi înainte de tratamentele de consolidare. Pe lângă eliminarea proceselor chimice de dezinfecție care sunt toxice și pot avea impact negativ asupra aspectului și proprietăților hârtiei, tratamentul în plasmă vizează realizarea simultană a curățării suprafeței hârtiei și înlocuirea unor procese laborioase din metodologia curentă de restaurare. Pe de altă parte, tratamentele în plasmă pot avea efecte adverse asupra documentelor vechi pe suport papetar, incluzând atât hârtia cât și cernelurile, coloranții, etc. (Vohrer *et al*, 2001). De aceea, acțiunea plasmei trebuie controlată și monitorizată prin optimizarea parametrilor pentru aplicații specifice, și în particular în cazul tratamentelor pe suporturi papetare de arhivă.

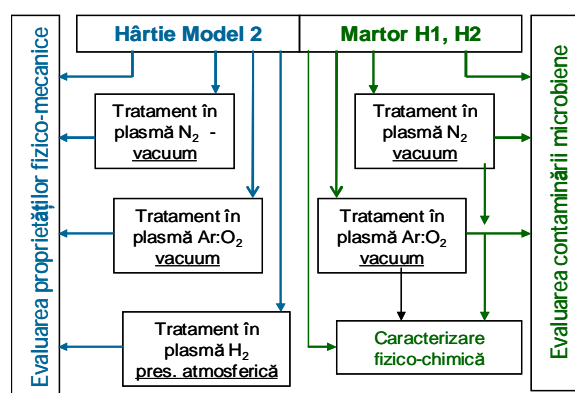


Figura 2: Program experimental

Obiectivul acestui studiu este de a identifica parametrii plasmei și condițiile de tratament care permit sterilizarea documentelor vechi pe suport papetar, cu impact minim asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei și tiparului.

Conceptul studiului include două părți (Fig.2):  
 ○ evaluarea efectului de decontaminare biologică prin tratamente pe hârtie martor, îmbătrânite natural (H<sub>1</sub> și H<sub>2</sub>) contaminate cu bacterii și fungi (genuri identificate și izolate) și corelarea cu unele proprietăți fizico-chimice;  
 ○ evaluarea efectelor asupra proprietăților de fizico-mecanice prin tratamente pe hârtie „Model 2” (aceste teste nu pot fi realizate pe hârtie martor H1/H2 (deoarece acestea prezintă diferențe mari de la o filă la alta și practic nu se poate face o interpretare corectă a impactului tratamentului în plasmă).

**Instalații de laborator pentru tratament în plasmă:** Pentru realizarea studiului s-au testat diferite condiții de tratament în plasmă pe instalația de laborator (Figura 3) pentru plasmă rece HF la presiune joasă, în atmosferă de azot (N<sub>2</sub>) și respectiv, amestec argon-oxigen (Ar:O<sub>2</sub> = 90:10); o serie mai mică de teste s-au realizat pe o instalație cu descărcare la presiune atmosferică (DBD) prezentată în Figura 4.

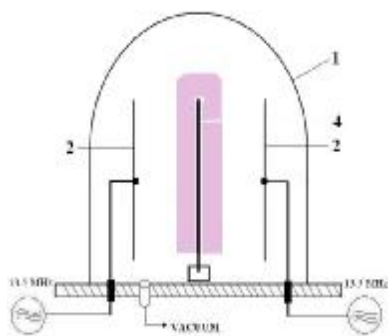


Figura 3: Instalație de descărcare în plasmă HF, cu electrozi interiori: 1- clopot sticlă; 2- electrozi aluminiu; 4 –suport probă.

În baza unor studii anterioare, pentru obținerea unei plasme omogene și stabile, următorii parametri s-au menținut constanți: puterea - 30 W și presiunea - 0,5 mbarr (Hua *et al*. 1997, Jafari *et al*. 2013).

**Variabilele procesului:** timpul de expunere a probelor de hârtie ( 5, 10, 15 și 20 minute, unele teste pe H1/H2 la 30 minute); tipul de gaz, respectiv, s-au realizat în paralel tratamente în atmosferă de azot și amestec argon:oxigen specifice în aplicații de decontaminare și sterilizare în plasmă (Rossi *et al* 2006; Kylian *et al* 2009).

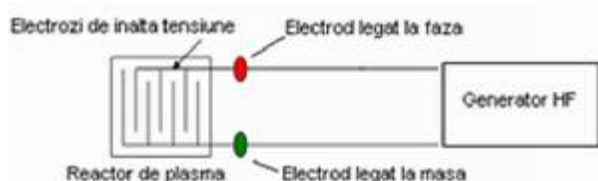


Figura 4: Instalație pentru tratament în plasmă la presiune atmosferică, cu barieră de dielectrici (DBD)

**Parametri:** tensiune alimentare- 220 V, tensiune de lucru- 16 kV, frecvență - 500 Hz, putere - 20 W.

### 2.3.1.2 Eficiența de decontaminare biologică a tratamentului în plasmă rece HF

Studiul de evaluare a eficienței de decontaminare a tratamentelor în plasmă s-a realizat pe cele două tipuri de hârtie îmbătrânită natural (H1 – carte algebră și H2 - carte religioasă, ambele din sec. al XIX-lea) care au fost caracterizate complet din punct de vedere al contaminării microbiene. Evaluarea microbiologică s-a făcut în paralel pentru durate variabile de tratament, în mediu de azot (N<sub>2</sub>) și în amestec gazos (Ar:O<sub>2</sub> = 90:10).

*Metoda de evaluare a gradului de contaminare* este diferită de cea aplicată la evaluarea activității antimicrobiene a filmelor de derivați de chitosan. În acest caz, s-a procedat la aplicarea pe suprafața mediului de cultură (agar nutritiv repartizat în plăci Petri) a eșantioanelor de hârtie, incubarea timp de 24-48 ore la 37°C și aprecierea dezvoltării bacteriene și fungice din jurul eșantioanelor, comparativ cu proba martor fără tratament. Pentru aprecierea cantitativă a microbiotei, coloniile dezvoltate pe suprafața sau în profunzimea mediilor de cultură au fost numărate și rezultatele s-au exprimat în UFC (unități formatoare de colonii) /mL.

Tratamentele în plasmă HF, cu durata de 5, 10, 15 și 20 minute, prezintă diferențe mari ale eficienței de decontaminare: efectele par să depindă esențial de specia de microorganism (bacterii sau fungi) și genurile din fiecare specie, dar și de tipul de plasmă (N<sub>2</sub> sau Ar:O<sub>2</sub>). Rezultatele sunt sintetizate în tabelele 9-12, care includ atât aprecierile calitative (intensitate de dezvoltare), cât și cantitative (UFC/mL).

Plasma HF cu descărcare în azot elimină total bacteriile după 10 minute de tratament în cazul hârtiei fabricate industrial (H1) și după 20 minute în cazul hârtiei fabricate manual (H2). Diferențe mari în decontaminarea celor două tipuri de suporturi papetare vechi se remarcă și în cazul fungilor (H1 - 5 minute; H2 - 15 minute).

**Tabelul 9:** Efectele plasmei de N<sub>2</sub> față de bacterii

Hârtie martor	Durata tratamentului (minute)				
	0	5	10	15	20
<b>H1 – carte algebră</b>					
○ UFC/mL	7	1	0	0	0
○ Dezvoltarea	+++	++	---	---	---
<b>H2 – carte religioasă</b>					
○ UFC/mL	3	3	3	1	0
○ Dezvoltarea	+++	++	++	++	---

**Tabelul 10:** Efectele plasmei de N<sub>2</sub> față de fungi

Hârtie martor	Durata tratamentului (minute)				
	0	5	10	15	20
<b>H1 – carte algebră</b>					
○ UFC/mL	47	0	0	0	0
○ Dezvoltarea	+++	---	---	---	---
<b>H2 – carte religioasă</b>					
○ UFC/mL	4	4	1	0	0
○ Dezvoltarea	+++	++	++	---	---

Legenda: ++ dezvoltare bună; +- dezvoltare slabă; --- absența dezvoltării

**Tabelul 11:** Efectele plasmei de Ar:O<sub>2</sub> față de bacterii

Hârtie martor	Durata tratamentului (minute)				
	0	5	10	15	20
<b>H1 – carte algebră</b>					
○ UFC/mL	7	0	0	0	0
○ Dezvoltarea	+++	---	---	---	---
<b>H2 – carte religioasă</b>					
○ UFC/mL	3	2	0	0	0
○ Dezvoltarea	+++	++	---	---	---

**Tabelul 12:** Efectele plasmei de Ar:O<sub>2</sub> față de fungi

Hârtie martor	Durata tratamentului (minute)				
	0	5	10	15	20
<b>H1 – carte algebră</b>					
○ UFC/mL	47	1	1	0	0
○ Dezvoltarea	+++	++	++	---	---
<b>H2 – carte religioasă</b>					
○ UFC/mL	4	2	1	1	0
○ Dezvoltarea	+++	++	++	++	---

Legenda: ++ dezvoltare bună; +- dezvoltare slabă; --- absența dezvoltării

Tratamentul în plasmă în mediu de amestec gazos (Ar:O<sub>2</sub> = 90:10) este mai eficient decât cel în mediu de azot pentru decontaminarea față de bacterii (H1 - 5 minute; H2 – 10 minute), dar mai puțin eficient față de fungi (H1 - 15 minute; H2 – 20 minute).

Rezultatele arată clar că niciuna din tipurile de plasmă nu poate asigura sterilizarea (eliminarea totală a ambelor tipuri de microorganism) hârtiei martor H2 la o durată de tratament sub 20 minute, în timp ce hârtia martor H1 poate fi sterilizată prin expunere 10 minute în plasmă de azot. Durata mai mare a tratamentului în plasmă pentru sterilizarea probei H2, comparativ cu H1, poate fi corelată cu tipul de bacterii/fungi conținute numai de H2 (vezi Tabelul 7): bacteria *Bacillus* este foarte rezistentă la plasma de N<sub>2</sub>; genul de fungi *Alternaria* este rezistent la plasma de Ar:O<sub>2</sub>. Bacteria *Bacillus* (izolată din proba H2) se dezvoltă sub formă de colonii tip R (rough- rugoase)

care prezintă o strânsă aderență de substrat, în timp ce bacteriile *Clostridium* și *Pseudomonas* (întâlnite preponderent la H1) formează colonii tip **S** (smooth-netede) slab aderente de substrat (Moisan *et al*, 2002)

### 2.3.1.3 Efectele tratamentului în plasmă asupra proprietăților fizico-chimice ale documentelor papetare

Probele de hârtie îmbătrânită natural (H1, H2) au fost caracterizate din punct de vedere fizico-chimic, înainte și după tratamentul în plasmă HF. În continuare vor fi prezentate numai modificările semnificative înregistrate prin diferite metode de investigație.

*Microscopie SEM și AFM:* Imaginile SEM au reflectat semne de îmbătrânire al fibrelor pentru ambele tipuri de suporturi papetare (H1 și H2) dar nu și modificări semnificative după tratamentele în plasmă. În schimb, studiul AFM a evidențiat o reducere a rugozității suprafeței filelor de carte după expunerea în plasmă HF de N<sub>2</sub>.

*FTIR (ATR) și analiza EDAX:* Spectrele ATR-FTIR au evidențiat modificări structurale mai profunde ale suprafeței probelor model, manifestate prin apariția de absorbții suplimentare în spectrele înregistrate pentru probele H1 (~1736 cm<sup>-1</sup>) și H2 (~1730 cm<sup>-1</sup>), ca urmare a inițierii unor procese de oxidare a fibrelor celuloze de la suprafața hârtiei (benzile de absorbție caracteristice grupelor -CHO, -C=O, etc.). Absorbțiile atribuite grupărilor hidroxil și legăturilor β - glucozidice nu apar modificate. Rezultatele analizei compoziționale (EDAX) după tratamentul în plasmă de azot arată unele variații ale conținutului de C, O<sub>2</sub> și N<sub>2</sub>, dar acestea nu pot fi corelate cu parametrii tratamentului în plasmă.

*Gradul de polimerizare:* Expunerea la descărcare în plasma HF de azot (30 minute) conduce la o reducere a gradului de polimerizare a celulozei din probele H1 (~8%) și H2 (~10%) care indică unele degradări ale celulozei la nivel molecular.

*Proprietăți optice:* Descărcările în plasmă de N<sub>2</sub> și Ar/O<sub>2</sub> conduc la variații ale gradului de alb și ale indicelui de galben (Figura 5), corelate cu tipul de gaz și durata de tratament. Tendința de creștere a gradului de alb și de scădere a indicelui de galben, evidențiată la tratamentul în plasmă de azot poate constitui o indicație asupra efectului de curățire a suprafeței prin ablație. În cazul tratamentului în amestec Ar/O<sub>2</sub> se observă o tendință de creștere a indicelui de galben, ceea ce sugerează apariția unor procese oxidative.

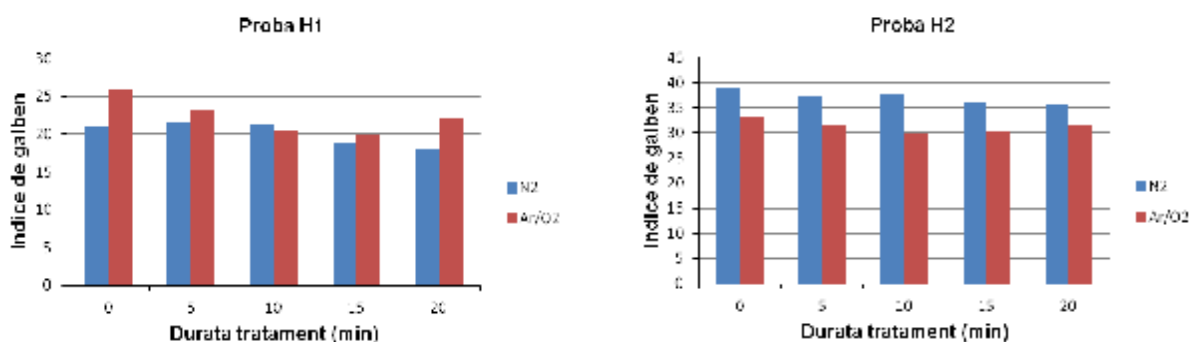


Figura 5: Evoluția indicelui de galben în funcție de durata de tratament în plasma (N<sub>2</sub> și Ar:O<sub>2</sub>)

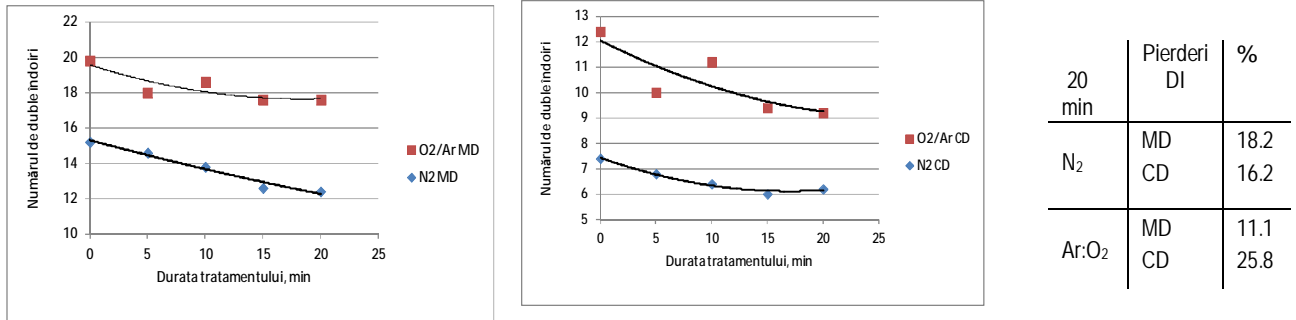
*Efectul descărcărilor în plasmă HF asupra cernelurilor tipografice (proba de hârtie H2):* Studiile XRF au condus la identificarea pigmentului negru carbon (negru de fum) și a celui roșu (HgS, cinabru) în compoziția cernelurilor de tipar. Tratamentul în plasmă generează modificări în suprafața cernelurilor de tipar, corelate cu durata de tratament. Acestea sunt evidente în cazul cernelurilor tipografice de culoare roșie, după expunerea în plasma HF de Ar:O<sub>2</sub>. Fenomenul s-ar putea explica prin ipoteza formulată de alți autori (Béarat *et al*, 2008): contactul direct al HgS cu O<sub>2</sub>, gazul reactiv din amestecul Ar:O<sub>2</sub>, poate conduce la modificări în structura rețelei cristaline a cinabruului (αHgS). În cazul nostru, ipoteza este susținută de scăderea raportului atomic S/Hg după tratamentul în plasmă, de la 0,207 la proba martor la 0,146 după 30 minute tratament în plasmă.

### 2.3.1.4 Efectele tratamentului în plasmă asupra proprietăților fizico-mecanice

În acest studiu, s-au evaluat diferite condiții de realizare a plasmei, prin variația presiunii și a compoziției gazului utilizat în producerea plasmei: plasmă la presiune scăzută în atmosferă de azot și respectiv, amestec argon:oxigen; plasmă de aer la presiune atmosferică (DBD). Pentru fiecare tip de plasmă, s-a variat timpul de

expunere a probelor de hârtie, între 5 și 20 (30) de minute. Toate testele s-au efectuat pe hârtia „Model 2”, conform programului experimental.

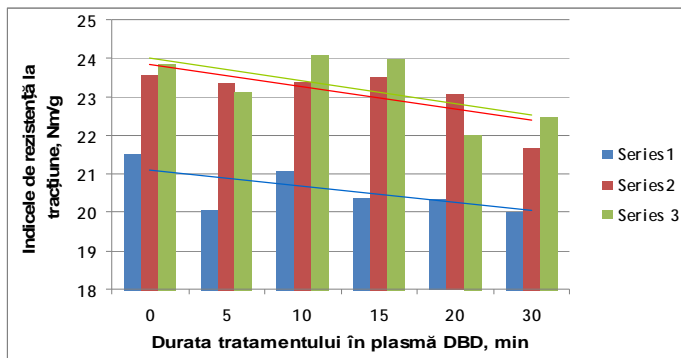
Indiferent de presiunea de lucru a instalației și de natura chimică a gazului în care se realizează descărcarea, s-au înregistrat pierderi de rezistență în corelație cu durata tratamentului (Figura 6)



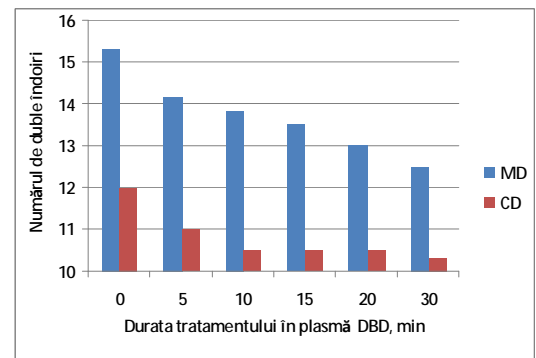
**Figura 6:** Evoluția rezistenței la duble îndoiri în funcție de durata de tratament în plasmă (N<sub>2</sub> / Ar:O<sub>2</sub>) pe direcție longitudinală (MD) și transversală (CD) a hârtiei

În condițiile experimentului realizat, descărcarea în Ar:O<sub>2</sub> induce modificări mai severe decât cea în azot asupra rezistenței la duble îndoiri. Scăderea avansată a numărului de duble îndoiri la expunerea în plasmă de Ar:O<sub>2</sub> poate fi atribuită unor modificări structurale ale hârtiei, cel mai probabil prin ruperea legăturilor de hidrogen.

*Plasmă la presiunea atmosferică (DBD):* Prima serie de probe a evidențiat lipsa oricărei legități de evoluție și discrepanțe între efectele tratamentului pe cele două direcții ale indicilor de rezistență la tracțiune. Dificultatea în atingerea echilibrului în procesul de condiționare a probelor după tratamentul în plasmă a indus ipoteza existenței unor variații de umiditate necontrolate, datorate pe de-o parte procesului de hidrofilizare, iar pe de altă parte a celui de uscare. Determinarea umidității de echilibru a confirmat această ipoteză, însă refacerea experimentului cu alte două serii de probe a confirmat tendința generală și intensitatea fenomenului, atât pentru rezistența la tracțiune (Figura 7) cât și pentru numărul de duble îndoiri (Figura 8).



**Figura 7:** Indicele de rezistență la tracțiune în funcție de durata de tratament în plasmă de aer (DBD), pentru trei serii de teste paralele



**Figura 8:** Numărului de duble îndoiri în funcție de durata de tratament în plasmă de aer (DBD)

Testele de tratament în plasmă la presiune atmosferică (în aer) nu aduc beneficii importante comparativ cu cea la presiuni scăzute. Modificările de hidrofilitate și pierderea de umiditate a probelor de hârtie în timpul tratamentului în plasmă influențează umiditatea de echilibru și efectul de histererezis, și în mod implicit caracteristicile de rezistență ale hârtiei.

### 2.3.1.5 Concluzii

Cercetările derulate în acest studiu au avut un obiectiv bine definit, și anume: identificarea parametrilor optimi de tratament în plasmă rece HF care să asigure decontaminarea biologică completă (sterilizarea) a documentelor de arhivă pe suport papetar, fără a afecta evident proprietățile fizico-chimice și fizico-mecanice ale suportului.

◦ Investigațiile au demonstrat că plasma HF la presiune joasă, în mediu de azot sau în amestec de gaze argon:oxigen, are efect de sterilizare asupra microbiotei (bacterii și fungi) identificată pe două tipuri de suporturi

papetare vechi (H1 și H2), dar la durate de tratament relativ mari (~ 20 minute) care depind foarte mult de natura încărcării bacteriene și fungice și sunt în relație directă cu natura suportului papetar.

- Indiferent de presiunea de lucru a instalației de tratament în plasmă și de natura chimică a gazului în care se realizează descărcarea, s-au înregistrat modificări ale caracteristicilor fizico-chimice și fizico-mecanice ale materialelor papetare testate, în corelație cu durata tratamentului. Testele cu plasma în aer la presiune atmosferică au arătat că acest tip de tratament nu aduce beneficii importante cu privire la proprietățile de rezistență mecanică, comparativ cu cea la presiuni scăzute. În condițiile studiate, descărcarea în Ar:O<sub>2</sub> induce modificări mai severe decât descărcarea în azot.

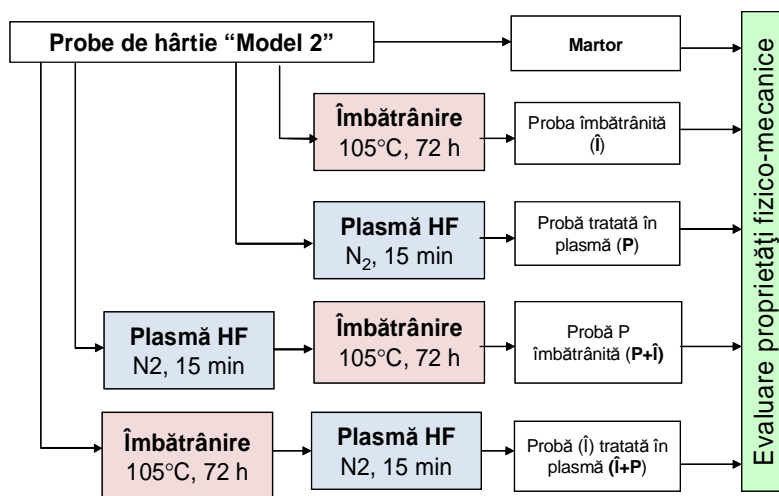
- Cernelurile tipografice care conțin pigment anorganic de tip cinabru (HgS) prezintă o sensibilitate marcată la expunerea în plasma de Ar:O<sub>2</sub>. de asemenea, conținutul de galben al hârtiei crește și poate fi corelat cu mărirea conținutului de grupe carbonil și carboxil, ceea ce indică că speciile reactive formate la descărcarea plasmei argon:oxigen induc procese oxidative la suprafața fibrelor celulozice.

- Proprietățile de rezistență mecanică, care sunt importante pentru durabilitatea în timp a hârtiei, așa cum sunt rezistența la tracțiune și în special, rezistența la duble îndoiri, se reduc cu peste 20% pentru ambele tipuri de plasmă la presiune joasă (N<sub>2</sub> și Ar:O<sub>2</sub>) și acest efect nu poate fi neglijat dacă se ține seama că tehnologia nouă de restaurare/conservare se adresează documentelor pe suport papetar vechi cu diferite grade de degradare.

În concluzie, se poate aprecia că o combinație între plasma rece HF cu descărcare în argon:oxigen cu cea în azot ar putea conduce la reducerea duratei totale de tratament pentru sterilizare și respectiv la diminuarea semnificativă a impactului asupra proprietăților suportului papetar.

### 2.3.2 Influența tratamentului în plasmă asupra rezistenței la îmbătrânire a hârtiei

#### 2.3.2.1 Programul experimental



*Conceptul programului experimental:* Pentru evidențierea efectelor tratamentelor în plasmă rece de înaltă frecvență asupra rezistenței la îmbătrânire, s-a elaborat programul experimental prezentat în Figura 9. Conceptul programului a plecat de la faptul că activarea termică este cauza celor mai nocive și mai importante efecte ale îmbătrânirii naturale (pierderea rezistenței structurale) dar, și a sănătății (contaminare biologică) documentelor de arhivă pe suport papetar: Procedura de lucru se bazează pe o metodă de îmbătrânire accelerată care simulează îmbătrânirea naturală, respectiv tratamentul termic la 105°C (SR ISO 5630-1 / ISO 5630-1 : 1991).

**Figura 9:** Programul experimental-evaluarea rezistenței la îmbătrânire

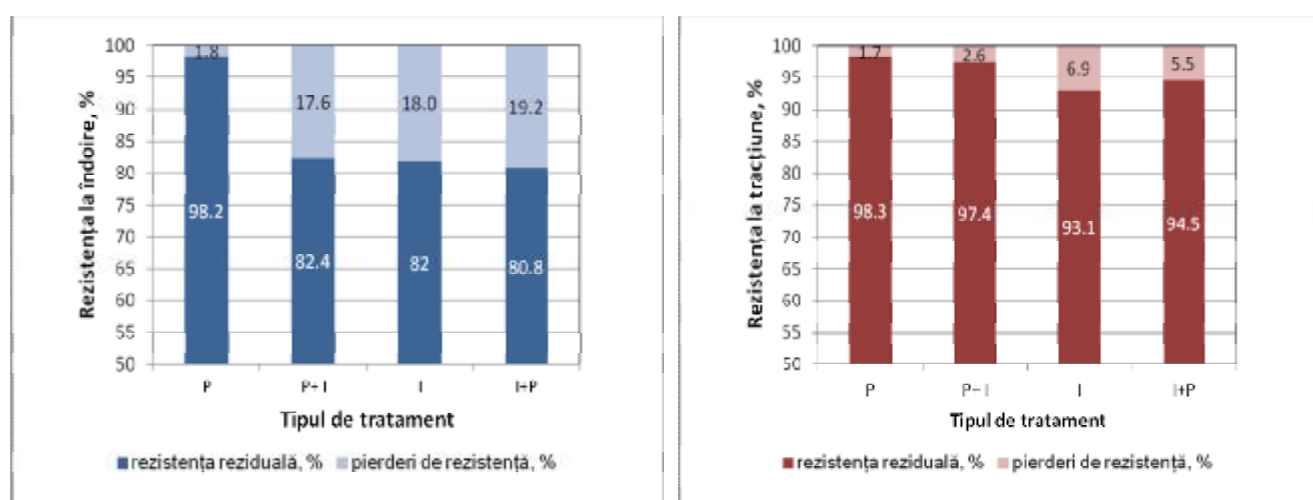
Conform SR ISO 5630-1, probele care se tratează la aer cald se suspendă în etuvă în așa fel ca acestea să fie la o distanță de cel puțin 100 mm de pereții etuvei, încât ele să nu se atingă și aerul necontaminat (cu temperatura de 105 ± 2°C) să poată circula liber în jurul fiecărei probe. În acest scop s-a realizat un dispozitiv special de suspendare a probelor de dimensiuni adaptate pentru a fi introdus în etuva de lucru (etuvă Heraeus ventilată cu volumul de 0,043 m<sup>3</sup> și o rată de reînnoire a aerului de 0,50 m<sup>3</sup>/h (de 10 ori volumul incintei)).

#### 2.3.2.2 Influența tratamentului în plasmă HF de azot asupra rezistenței la îmbătrânire

Probele obținute conform programului experimental au fost condiționate în atmosferă standard și testate din punct de vedere al conținutului de umiditate, al rezistenței la îndoire, și al rezistenței la tracțiune. Rezultatele sunt sintetizate în Tabelul 13 și Figura 10.

**Tabelul 13:** Modificările indicilor de rezistență, în procente ( $\pm$ ) față valorile martor (100%)

	Duble îndoiri, %			Indicele de tracțiune, %			TEA, %		
	L	T	Media	L	T	Media	L	T	Media
Martor	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P	2.4	-5.9	-1.8	6.2	-9.5	-1.7	18.9	9.3	14.1
P+Î	-15.4	-19.9	-17.6	5.5	-10.6	-2.6	9.0	-0.9	4.0
Î	-24.5	-11.6	-18.0	-11.4	-2.4	-6.9	-18.2	-1.8	-10.0
Î+P	-31.4	-7.0	-19.0	-8.7	-2.2	-5.5	-19.9	-4.2	-12.0



**Figura 10:** Efectul diferitelor tratamente asupra caracteristicilor de rezistență ale hârtiei

### 2.3.2.3 Concluzii

Tratamentele în plasmă rece în atmosfera de  $N_2$  nu potențază o accelerare a îmbătrânirii - cel puțin nu la durata de tratament din acest experiment (15 minute). Acest fapt este demonstrat de pierderile mai reduse de rezistență ale probelor care premergător îmbătrânirii termice au fost supuse unei tratament în plasmă (**P+I**) comparativ cu probele doar îmbătrânite (**I**).

Rezistența la duble îndoiri, rămâne cea mai sensibilă caracteristică de rezistență la transformările hârtiei în procesele de îmbătrânire. Pierderile de rezistență la îndoire sunt mai mici în cazul probelor tratate în plasmă și apoi îmbătrânite (**P+I**), comparativ cu probele îmbătrânite urmate de tratamentul în plasmă (**I+P**). Acest rezultat induce ideea că tratamentul în plasmă de azot diminuează efectele îmbătrânirii accelerate termic.

În toate cazurile în care au fost asociate tratamentele în plasmă rece de înaltă frecvență cu tratamente de îmbătrânire (**P+I**, **I+P**), pierderile de rezistență s-au situat sub valorile celor obținute prin însumare aritmetică a pierderilor la tratamentele individuale (**P**, **I**).

Aceste rezultate nu pot fi generalizate și pentru plasma cu descărcare în argon:oxigen deoarece studiul anterior a arătat clar că acest tratament produce modificări fizico-chimice mai severe asupra suportului papetar. De aceea, un studiu privind efectele tratamentului în plasmă de  $Ar:O_2$  asupra rezistenței la îmbătrânire se va lua în considerare în etapa următoare a proiectului, în special în perspectiva tratamentelor combinate ( $Ar:O_2$  cu  $N_2$ ) pentru siguranța sterilizării.



## 2.4 Proiectarea tehnologică a unei instalații noi pentru tratamente în plasmă rece HF cu funcționalitate extinsă

### 2.4.1. Fundamentarea teoretică

Studiul de evaluare a efectelor tratamentului în plasmă asupra proprietăților suporturilor papetare (Activitatea 2.3) s-a realizat pe două instalații de același tip (vezi Figura 8) respectiv, cu generator de plasmă rece HF și reactor la presiune joasă, dar care lucrează cu mediu de descărcare diferit: în mediu de azot, instalație deținută de ICMPP (P1); în amestec de gaze Ar:O<sub>2</sub>, instalație deținută de partenerul CMNM (P3). În esență, fiecare din aceste instalații de plasmă de înaltă frecvență (HF) include un generator tip Hartley, reactor cu clopot și electrozi interiori format A5.

Aceste instalații au permis derularea experimentelor la scară de laborator în condiții restrictive legate de puterea mică a generatorului și dimensiunea redusă a electrozilor. Formatul A5 limitează evaluarea completă a efectelor plasmei și aplicarea în sterilizarea documentelor de patrimoniu deoarece în general, acestea au dimensiuni mai mari.

Experiențele de laborator au arătat că la putere constantă, durata de tratament în plasmă este singurul parametru care poate fi variat pentru a produce sterilizarea suporturilor papetare vechi (H1-carte algebră pe hârtie fabricată industrial; H2- carte religioasă pe hârtie obținută manual). Astfel, s-a constatat că în cazul probei H2 niciuna din tipurile de plasmă HF nu poate asigura sterilizarea (eliminarea totală a bacteriilor și fungilor) la o durată de tratament sub 20 minute, în timp ce proba H1 poate fi sterilizată în plasmă de azot la durată de 15 minute. Diferența apare datorită absenței din proba H1 și prezenței în proba H2 a unei specii de bacterii foarte rezistentă la plasma de N<sub>2</sub> (*Bacillus*) și a unui gen de fungi rezistent la plasma de Ar:O<sub>2</sub> (*Alternaria*).

De asemenea, studiul a demonstrat că eficiența de sterilizare depinde de tipul de plasmă HF (mediul de Ar:O<sub>2</sub> este mai eficient pentru bacterii, iar mediul de azot pentru fungi) iar durata de tratament pentru fiecare mediu depinde de speciile/genurile de bacterii și fungi și poate varia în limite foarte largi. Pe de altă parte, duratele mari de tratament (de peste 5-10 minute) produc modificări asupra proprietăților fizico-mecanice și fizico-chimice ale hârtiei, care nu pot fi neglijate în cazul documentelor de arhivă care prezintă diferite niveluri de degradare.

Proiectarea unei instalații noi de tratament în plasmă cu funcționalitate extinsă pleacă de la concluziile enunțate mai sus și propune soluții de depășire a limitelor constatate în urma acestor investigații. Noua instalație este concepută pentru a permite:

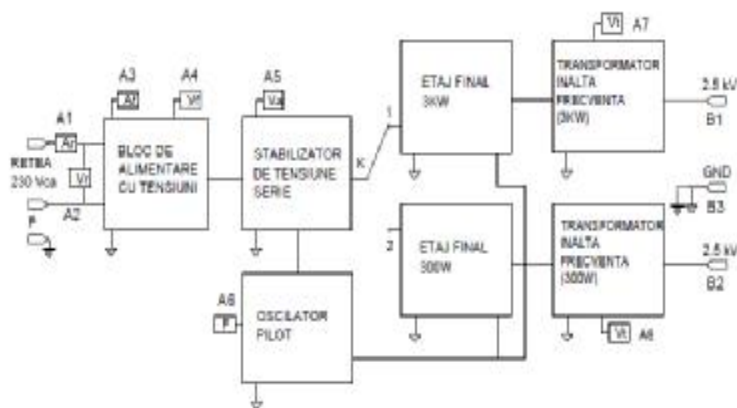
- Realizarea de tratamente pentru diferite formate ale suportului papetar (A5, A4 și A3);
- Realizarea de tratamente în plasmă rece HF în atmosferă de argon, azot, hidrogen și oxigen, precum și amestecuri ale acestor gaze; combinarea optimă a diferitor medii de descărcare va permite adoptarea tratamentului la particularitățile suportului papetar (intensitatea și natura contaminării biologice, tipul de cerneluri și coloranți, precum și compoziția și gradul de îmbătrânire a suportului papetar);
- Optimizarea tandemului putere-timp în vederea atingerii scopului final propus (decontaminare biologică totală și afectarea minimă a proprietăților suportului papetar); în noua instalație, optimizarea parametrilor de lucru se va face mult mai ușor prin variația continuă a puterii și timpului, în funcție de caracteristicile fizico-chimice, fizico-mecanice și biologice ale suportului papetar supus tratamentului;
- Reglarea presiunii de lucru (vacuum) pentru a putea fi adaptat tipului de tratament; noua instalație va fi prevăzută cu valve speciale de reglare continuă și fină a gazelor utilizate, care va permite alegerea foarte precise și menținerea constantă a presiunii de lucru.

### 2.4.2. Generatorul de înaltă frecvență

Diferitele experimente de tratament în plasmă din această etapă a proiectului au condus la concluzia că puterea medie de cca. 300 W a generatorului este adecvată formatului A4 (21X30 cm) sau chiar A3 (dublu) al hârtiei supusă tratamentului. În acest scop, s-a hotărât realizarea unui generator de 300 W. Comparativ cu instalația existentă, se propune ca schema acestor etaje să fie una tranzistorizată și cu circuite integrate de putere, în vederea eliminării din montaj a tuburilor electronice. În cadrul studiului de fezabilitate din etapa 2014 a proiectului, se vor realiza investigații pe modele experimentale și se va stabili soluția tehnică de construcție a generatorului de înaltă frecvență.

Varianta tranzistorizată a generatorului va permite: micșorarea semnificativă a dimensiunilor generatorului, la aceeași putere de ieșire (300 W), precum și reducerea puterii absorbite din rețeaua de alimentare; manevrabilitate ridicată; costuri de construcție și utilizare mai scăzute; întreținere mai simplă și mai ieftină.

Din punct de vedere tehnic se propune ca generatorul (Figura 11) să aibă următoarele caracteristici principale: tensiunea de alimentare 220 V, 50 Hz; domeniul frecvenței de lucru 0-2,5 MHz; tensiunea generată de sarcină 0-20 kV; Domeniul puterilor debitate de sarcină 0-0,3 kW; puterea maximă absorbită 1 kW.



**Figura 11:** Schema bloc a generatorului de înaltă frecvență

*Blocurile funcționale:*

1. Bloc de alimentare cu tensiuni,
2. Bloc stabilizator de tensiune,
3. Bloc oscilator,
4. Bloc etaj final,
6. Etaj de protecție

*Aparate de măsură și control* pentru: monitorizarea tensiunii de alimentare din rețea, a tensiunii anodice, a curentului anodic, a tensiunii la ieșirea generatorului (A1-A8, ampermetre și voltmetre).

## 2.4.2. Reactorul

Se propune construcția unui reactor de tip clopot cu electrozi interiori, diferiți ca formă și dimensiuni în funcție de formatul adoptat: electrozi plăți pentru format A4; electrozi circulari concentrici pentru format A3. Reactorul va fi prevăzut cu: sistem de alimentare cu gaze, legat la diverse surse de gaze și robinet tip ac pentru dozarea gazelor; conexiune la pompa de vacuum; aparate de măsură și control a vidului.

## Bibliografie

- Ardelean Elena, Gh. Niculescu, C. Grozea, E. Bobu (2011), Effects of different consolidation additives on ageing behaviour of archived document paper, *Cell. Chem. Techn.* **45** (1-2), **97-103**
- Béarat, H. Chizmeshya, A., Sharma, R., Barbet, A., Fuchs, M., (2008) Mechanistic and computational study of cinnabar phase transformation, *The 3rd Int. Conf. Science and Technology in Archaeology and Conservation*, December 7–11, 2004, Jordan). Editor: T.S. Akasheh, Foundation El Legado Andalusi, Spain, pp. 53–70.
- Bobu E., F.Ciolacu, P. Obrocea, Raluca Nicu, T. Balan (2013), Chitosan Derivatives as Consolidation Materials in Paper Heritage Conservation, *The 7th Int. Symposium ATPPI*, September 3 – 5, Braila, Romania.
- Bobu Elena \*, Raluca Nicu, M. Lupei, F. Ciolacu (2011a), Synthesis and characterization of N-alkyl chitosan for papermaking Applications, *Cellulose Chemistry and Technology* **45** (9-10), **619-625**
- Bobu Elena \*, R. Nicu, J. Desbriers (2011b), Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking systems, *Cellulose Chemistry and Technology* **45** (1-2), **105-111**
- Chung Y.C, Su Y.P., Chen C.C, Jia G, Wang H.L, Wu J.C.G, Lin J.G (2004), *Acta Pharmacologica*, **25**: **932-36**
- Ciolacu F., Raluca Parpalea, Elena Bobu (2003), Carboxymethyl Chitosan as a multi-functional bioadditive in papermaking”, *13<sup>th</sup> International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*, Iasi- Romania, **3-5** September, p.192-204
- Hua Z.Q., Sitaru R., Denes F. and Young R. A.. *Plasmas and Polymers* **2** (1997): **199–224**
- Jafari R., Asadollahi S., Farzaneh M. (2013), *Plasma Chem Plasma Process* **33**:**177–200**
- Lupei Mihail, (2012) Cercetări privind sinteza unor aditivi multifuncționali pentru aplicații la fabricarea hârtiei Teza de Doctorat, “Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi
- Moisan M., Barbeau J., Crevier M.C., Pelletier J., Philip N., Saoudi B (2002) *Pure Appl. Chem.***74** (3): **349 –58**
- Raafat D., Barga K.V., Haas A., Sahl H.G. (2008), *Applied and Environmental Microbiology*, **74**: 3764–3773.
- Nicu Raluca, Mihail Lupei, Tudor Balan, Elena Bobu\* (2013), *Cellulose Chem. Technol.* **47**(7-8), **623-630**
- Rossi, F., Kylian, O. & Hasiwa, M. (2006), *Plasma Processes and Polymers*, p. 3431-442
- Vohrer U., I. Trick, J. Bernhardt, C. Oehr, H. Brunner (2001), *Surface & Coatings Technology* **144**, p.**1069-73**