

Rezumatul etapei

Obiectivele etapei și principalele realizări

Obiectivul A: Evaluarea tratamentelor combinate de decontaminare în plasmă (instalația existentă) și de consolidare cu derivați de chitosan (DCh)

1. *Stabilirea parametrilor plasmiei pentru tratamente combinate:* Rezultatele din etapa 2013 au relevat necesitatea unor investigații suplimentare care să permită reducerea duratei de tratament în plasmă. În acest scop, s-a realizat o serie de experimente în care s-au variat parametrii de descărcare în plasmă. Testele efectuate au arătat că pentru decontaminarea completă și impact minim asupra proprietăților de rezistență, durata de descărcare în mediu de azot se poate reduce de la 15- 20 minute la 60-70 secunde, dacă intensitatea câmpului electric crește de la 30 V/cm la 90 V/cm. Astfel, pentru tratamente combinate, s-au considerat următorii parametri ai plasmiei: mediu de azot, intensitatea câmpului electric - 90 V/cm și durata - 60 secunde.

2. *Selectarea formulelor de acoperire cu DCh pentru tratamente combinate* s-a făcut pe baza analizei eficienței de conservare a acestora, comparativ cu metilceluloza-MC. Testele realizate cu un singur polimer (DCh sau MC) au arătat că eficacitatea de consolidare este mai mare pentru MC, dar doi derivați de chitosan (DCh1 și DCh3) dau valori destul de apropiate. Pe de altă parte, MC și cei doi din derivații de chitosan măresc ușor hidrofilia hârtiei, în timp ce derivatul alchilat (DCh2) îi conferă caracter hidrofob și realizează o barieră la procesele de degradare datorate interacțiunilor cu umiditatea. Îmbătrânirea termică accelerată a indicat că cea mai mare rezistență la îmbătrânire o conferă acoperirile cu DCh, aplicați în două straturi, cu DCh2 în stratul exterior. Un rezultat important este menținerea caracterului hidrofob al filmului de DCh2 după îmbătrânire. Caracterizarea acoperirilor prin diferite metode (FTIR, SEM, AFM, DTGA) a evidențiat compatibilitatea mai bună a DCh cu substratul celulozic, comparativ cu MC. În final s-au selectat două formule pe bază de derivați de chitosan pentru a putea acoperi un spectru cât mai larg de activitate antimicrobiană, precum și de suporturi papetare.

3. *Evaluarea tratamentelor combinate:* Prima serie de experimente s-a realizat pe hârtie îmbătrânită natural, decontaminată clasic și acoperită cu DCh și respectiv MC. Rezultatele au arătat că eficiența de consolidare a acoperirilor cu DCh este comparabilă cu cea a MC. Dar, combinațiile de DCh alese conferă hârtiei caracter hidrofob și proprietăți antibacteriene și antifungice, în timp ce MC produce numai inhibarea parțială a fungilor. Decontaminarea în plasmă s-a comparat cu decontaminarea clasică pentru acoperiri cu aceleași tipuri de polimeri, utilizând ca suport hârtie model. S-a constatat că eficiența de consolidare a DCh și a MC este mai mare când decontaminarea se face în plasmă, efect care poate fi explicat prin creșterea considerabilă a hidrofiliei și mărirea potențialului de legare a polimerului la suprafața fibrelor. De asemenea, s-a demonstrat că efectul de barieră la interacțiunea cu apa (reînceiere) a DCh3 nu este influențat de creșterea hidrofiliei suportul.

Obiectivul B: Construcția noii instalații pentru tratamente în plasmă rece HF și aplicarea acesteia în tratamente de conservare care combină decontaminarea în plasmă și acoperirea hârtiei cu formule nano-compozite

1. *Noua instalație de tratament în plasmă* s-a construit în baza proiectului elaborat în etapa 2013, luând în considerare și rezultatele studiului prezentat la cap. A.1. Avantajele noii instalații sunt: realizarea descărcării în diferite gaze sau amestecuri de gaze; reglarea fină a presiunii gazelor utilizate; un suport metalic special care asigură tratamente uniforme pentru diferite formate ale hârtiei. Reglarea funcțională a instalației a permis identificarea parametrilor care dau plasma optimă în diferite gaze de descărcare. Eficiența de decontaminare s-a testat pe probe de hârtie îmbătrânită natural, iar rezultatele au arătat că în mediu de azot, durata pentru decontaminare totală se reduce de la 15-20 minute (optim pentru instalația veche) la 3-8 minute.

2. *Evaluarea formulelor nano-compozite de conservare:* Formulele nano-compozite au vizat combinarea DCh cu aditivi utilizați în fabricarea hârtiei, precum alchildimercetene (AKD) ca agent de încheiere și/sau a nano-celulozei (NC) ca aditiv de consolidare și îmbunătățire a barierei la absorbția gazelor. Tratamentele s-au realizat pe hârtie model cu și fără tratament în plasmă pe noua instalație. Rezultatele au arătat clar că AKD ar putea substitui ACh-ul în unele formule de acoperire, iar NC împreună cu DCh3 poate funcționa ca adeziv multifuncțional în restaurare. Totodată, s-a constatat că mărirea hidrofiliei hârtiei prin expunere în plasmă HF intensifică interacțiunile DCh cu fibrele celulozice și conduce la îmbunătățirea considerabilă a indicilor de rezistență.

Activități de diseminare:

1. Întreținerea și dezvoltarea paginii de web a proiectului - www.paphercon.ro;
2. Workshop-ul „*Developing Non-conventional Materials and Plasma Technique for Sustainable Solutions in Paper Heritage Conservation*”, organizat în cadrul Conferinței ICCE2014, 3-8 Noiembrie 2014, Iași
3. Comunicări științifice la manifestări științifice - 8 la ICCE2014, 4 - manifestări
3. Publicații: - 1 articol publicat și 1 articol acceptat în reviste ISI; 1 articol publicat în revistă CNCSIS
4. Înregistrarea brevetului “Instalație multe-funcțională pentru conservarea documentelor papetare”

Descrierea științifică și tehnică a etapei a III-a

Conținutul raportului

Obiectivele generale:

A. Evaluarea tratamentelor combinate de decontaminare în plasmă rece HF plus acoperiri multe-funcționale pe bază de derivați de chitosan (DCh), comparativ cu decontaminare clasică plus acoperiri cu metilceluloză (MC)

B. Construcția și optimizarea funcțională a noii instalații de tratament în plasmă și aplicarea acestora în tratamente combinate de decontaminare plus acoperiri cu formule nano-compozite (DCh plus nano-materiale).

Activitățile prevăzute în Planul de realizare:

Activitatea 3.1: Cercetări privind efectele tratamentelor în plasmă rece de înaltă frecvență HF asupra proprietăților fizice, chimice și biologice ale materialelor papetare. **Partea a 2-a:** Tratamente combinate de decontaminare în plasmă și de conservare prin aplicarea unor filme de polimeri, inclusiv evaluarea rezistenței la îmbătrânire (realocare din Etapa a II-a).

Activitatea 3.2: Construcția și optimizarea funcțională a noii instalații de tratare în plasmă rece HF. **Partea a I-a:** Construcția și optimizarea funcțională a instalației de bază pentru tratamentul în plasmă rece de înaltă frecvență (HF) a documentelor de arhivă pe suport papetar.

Activitatea 3.3: Aplicarea noii instalații de plasmă rece HF la evaluarea materialelor de conservare dezvoltate în proiect. **Partea a I-a:** Evaluarea efectelor tratamentelor combinate – plasma rece HF și acoperiri cu filme nano-compozite, pe hârtie model.

1. Tratamente combinate de decontaminare în plasmă și de conservare prin aplicarea unor filme de polimeri, inclusiv evaluarea rezistenței la îmbătrânire

1.1 Programul experimental

Evaluarea eficienței tratamentelor combinate reprezintă prima etapă în elaborarea unei tehnologii sustenabile pentru restaurarea și conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar. Programul experimental prezentat în Fig. 1 este complex deoarece integrează toate investigațiile efectuate în etapele precedente. În esență acesta constă în: stabilirea parametrilor optimi ai plasmei care să permită decontaminarea totală (hârtie H1, H2) cu impact minim asupra proprietăților de rezistență (hârtie M2); selectarea formulelor de acoperire pentru tratamente combinate pe baza evaluării eficienței de conservare, inclusiv cu privire la rezistența la îmbătrânire a tratamentelor cu polimeri (hârtie M2); evaluarea tratamentelor combinate – decontaminare în plasmă plus acoperiri cu DCh, comparativ cu decontaminarea clasică (dezacidificare + dezinfectie) plus acoperiri cu MC.

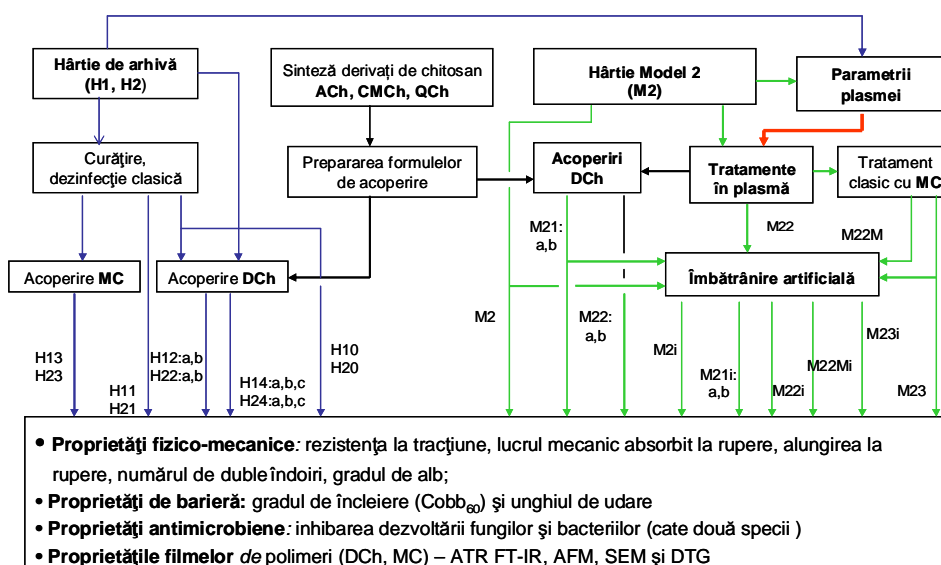


Figura 1: Programul experimental (Legenda: a, b, c – formule de acoperire cu DCh; î – îmbătrânire).

1.2 Stabilirea parametrilor plasmei pentru tratamente combinate

Investigațiile efectuate în Etapa a II-a a proiectului au demonstrat că plasma HF la presiune joasă, în mediu de azot (N_2) sau în amestec de argon:oxigen ($Ar:O_2$) 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 (15-20 minute). În aceste condiții, proprietățile de rezistență mecanică, importante pentru durabilitatea în timp a hârtiei, se reduc cu cca. 20%, ceea ce este inacceptabil în tratamentele de conservare. De aceea, s-a decis să se efectueze teste suplimentare pentru a identifica condițiile de tratament în plasmă care asigură decontaminarea totală cu impact minim asupra proprietăților hârtiei, înainte de abordarea tratamentelor combinate.

1.2.1. Eficiența de decontaminare a diferitor tipuri de plasmă: În prima fază, s-au evaluat efectele plasmei asupra microbiotei existente pe probele de hârtie din carte veche îmbătrânită natural (H1-fabricată manual pe bază de pastă din cârpe și H2-fabricată industrial, pe bază de celuloză din lemn, ambele cărți fiind datate mijlocul sec. al XIX-lea). Primele experimente au repetat o parte a studiului din Etapa a II-a (descărcare în mediu de N_2 și respectiv $Ar:O_2 = 90:10$, la durate de tratament între 0 și 20 minute, la intensitate a câmpului electric de 30 V/cm). Rezultatele au confirmat faptul că azotul este mai eficient pentru decontaminarea fungică în timp ce amestecul gazos $Ar:O_2$ este mai eficient pentru decontaminarea bacteriană, precum și durata de 15 minute pentru H2 și respectiv 20 minute pentru H1. Analiza mai detaliată a dependenței dintre eficiența de decontaminare și tipul de hârtie a evidențiat că: hârtia obținută manual (H1) necesită durate de tratament mari deoarece are porozitate de suprafață mare care favorizează dezvoltarea de fungi filamentoși prin pătrunderea porilor în pori, prezentând astfel o rezistență mare la acțiunea plasmei; hârtia fabricată industrial are netezime mai mare a suprafeței (porozitate de suprafață mai mică) iar microbiota este mai slab atașată, nu formează structuri filamentoase și se elimină la durate mai mici de tratament în plasmă.

Plecând de la aceste rezultate, experimentele au inclus și alte variabile pe lângă durata de tratament în plasmă, respectiv nivele diferite ale intensității câmpului electric și tratamente secvențiale $N_2 - Ar:O_2$. Aceste teste s-au realizat numai pe probe de hârtie H1, care prezintă microbiota cea mai dificil de eliminat. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 1, în care sunt marcate tipurile de tratament în plasmă care au condus la decontaminare totală. În continuare, aceste tratamente au fost alese pentru evaluarea efectelor asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei și respectiv identificarea parametrilor optimi ai plasmei pentru tratamente combinate.

Tabelul 1: Eficiența de decontaminare biologică pentru diferite condiții de tratament în plasmă (hârtiei H1)

Intensitatea câmpului electric [V/cm]	Durata tratament /mediu de reacție	Fungi		Bacterii	
		înainte tratament	după tratament	înainte tratament	după tratament
30	5min N_2 +5 min Ar/O_2	+++	+-	+-	---
30	7,5 min N_2 +7,5min Ar/O_2	+++	---	+++	---
30	10min / N_2	+++	+-	+-	---
30	15 min / N_2	+++	---	+-	---
30	20 min / N_2	+++	---	+-	---
90	30 sec/ N_2	+++	+-	+-	---
90	45sec/ N_2	+++	+-	+-	---
90	60 sec/ N_2	+++	---	+++	---
90	75 sec/ N_2	+++	---	+++	---

Legendă: + + +, dezvoltare foarte bună; + + -, dezvoltare bună; + - -, dezvoltare slabă; - - -, absența dezvoltării

Notă 1: Examinarea bacteriologică a suporturilor papetare s-a realizat prin aceleași metode descrise în Raportul S&T/2013.

1.2.2. Impactul diferitor tipuri de plasmă asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei: Datorită degradărilor fizice și chimice neuniforme pe care le-a suportat hârtia îmbătrânită natural, determinările indicilor fizico-mecanici prezintă abateri standard foarte mari și fac dificilă cuantificarea unor modificări produse de tratamentul în plasmă. De aceea, evaluarea impactului tratamentului în plasmă asupra proprietăților fizico-mecanice s-a realizat pe hârtia model (M2), care a fost utilizată și în studiile din Etapa a II-a.

Tratamentele în plasmă care au produs decontaminarea totală a hârtiei (Tabelul 1) au efecte diferite asupra proprietăților de rezistență mecanică (Tabelul 2). Se observă că în atmosferă de azot, creșterea intensității

câmpului electric de la 30 V/cm la 90 V/cm permite reducerea duratei de tratament pentru decontaminare totală de la 20 minute la 60 secunde. Totodată, aceste ultime condiții au impact mult mai mic asupra proprietăților de rezistență, comparativ cu prima pereche de parametri. Chiar se remarcă un impact ușor pozitiv asupra energiei absorbite la rupere, care ar putea fi pus pe seama măririi plasticității structurii fibroase. Rezultate asemănătoare a dat și tratamentul secvențial - N₂ / 7.5 min + Ar:O₂ / 7.5 min, la 30 V/cm. Dar în acest caz, durata de 15 minute este încă destul de mare pentru o metodă sustenabilă de conservare. Intensitatea transformărilor fizico-chimice induse la suprafața hârtiei este reflectată foarte bine de modificarea unghiului de contact, care indică o creștere foarte mare a hidrofiliei suprafeței pentru toate tipurile de tratament în plasmă. Se remarcă de asemenea că durata mare de tratament și prezența oxigenului în mediul de descărcare influențează intensitatea și natura transformărilor de la suprafața hârtiei.

Tabelul 2: Efectele tratamentelor în plasma asupra proprietăților fizico-mecanice (hârtie model M2)

Parametrii plasmei		Alungirea, %		TEA, J/m ²		Nr. duble îndoiri		Unghi de contact, ⁰	
		Media	± %	Media	± J/m ²	Media	±	Media	± ⁰
Martor	DL	1.81		45.2		18		97	
	DT	4.43		63.1		9			
N ₂ , 20 min, 30 V/cm	DL	1.69	- 0.12	35.2	-10	11	- 7	12	- 85
	DT	4.02	- 0.41	55.3	-7.2	7	- 2		
N ₂ , 60 sec, 90 V/cm	DL	1.79	- 0.02	47.0	+ 1.8	14	- 4	25	- 72
	DT	4.35	- 0.02	70.7	+ 7.6	9	-		
N ₂ , 75 sec, 90 V/cm	DL	1.76	- 0.05	38.1	- 7.1	11	- 7	21	- 76
	DT	3.90	- 0.51	47.6	- 5.5	7	- 2		
N ₂ 7.5 min+ Ar:O ₂ 7.5 min, 30 V/cm	DL	1.78	- 0.03	51.6	+6.4	19	+1	12.5	- 84.5
	DT	4.24	- 0.19	64.9	+ 1.8	10	+1		
N ₂ 10 min + Ar:O ₂ 5 min, 30 V/cm	DL	1.75	- 0.06	37.1	- 8.1	13	- 5	10.5	- 86.5
	DT	4.24	- 0.19	57.7	- 5.4	8	-1		

Legenda: TEA–energia absorbită la rupere; DL–direcția longitudinală; DT–direcția transversală; ■ cel mai mic impact; ■ cel mai mare impact

1.2.3. Concluzii: Descărcarea în plasmă la intensitate mare a câmpului electric permite o reducere considerabilă a duratei de tratament pentru decontaminare totală (de la 20 minute la 60 secunde, când intensitatea crește de la 30 la 90 V/cm. Cu excepția creșterii hidrofiliei suprafeței, alte proprietăți ale hârtiei nu se modifică semnificativ.

Soluția de tratament în două trepte (descărcare în N₂, urmată de descărcare în amestec Ar:O₂) nu permite reducerea consistentă a duratei, dar are impact minim asupra proprietăților hârtiei, comparabil cu 60 secunde la 90 V/cm. Această variantă ar putea fi avută în vedere pentru documente sensibile care prezintă degradare avansată și care au contaminare bacteriană mare, rezistentă la acțiunea plasmei de N₂.

În baza acestor rezultate, s-a stabilit ca pentru tratamente combinate, descărcarea în plasma să se realizeze în următoarele condiții: mediu de azot, intensitatea câmpului electric-90 V/cm și durata de tratament-60 secunde.

1.3 Selectarea formulelor de acoperire cu DCh pentru tratamente combinate

Selectarea formulelor de acoperire cu DCh s-a făcut pe baza analizei eficienței de conservare a acestora, comparativ cu MC, agentul de consolidare utilizat curent în conservare. Toate experimentele s-au realizat pe hârtie model (M2) pentru a permite o comparație cât mai fidelă a diferitor tipuri de tratamente cu polimeri. Acoperirile cu un singur polimer (DCh sau MC) au arătat că eficacitatea de consolidare (îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei) este mai mare pentru MC, dar unii derivați de chitosan (DCh1 și DCh3) dau valori ale indicilor de rezistență comparabili cu MC. Pe de altă parte, MC, și doi din derivații de chitosan măresc hidrofilia hârtiei, în timp ce derivatul DCh2 îi conferă caracter hidrofob și o barieră la procesele de degradare datorate interacțiunilor hârtiei cu umiditatea. De aceea, următoarele formule de acoperire au vizat combinarea fiecărui DCh care are potențial mare de consolidare a structurii cu DCh2 pentru a realiza la suprafața hârtiei o barieră față de umiditate.

S-au realizat două seturi de probe pentru toate tipurile de acoperiri. Un set s-a supus tratamentului de îmbătrânire termică accelerată (realizată conform metodei standard descrisă în Raportul S&T/2013), iar al doilea

set s-a păstrat pentru analize de referință înainte de îmbătrânire. Fiecare set de probe a inclus hârtie M2 acoperită cu același tip de polimer (DCh sau MC) sau combinații de doi derivați de chitosan, plus proba martor neacoperită. Probele de hârtie din cele 2 seturi au fost condiționate în atmosferă standard (T = 23 °C, UR - 50%) și ulterior analizate prin metode standard pentru proprietăți de rezistență mecanică, proprietăți de barieră și proprietăți optice. De asemenea, unele probe au fost investigate cu privire la proprietățile fizico-chimice ale straturilor de acoperire, utilizând tehnici nedestructive de analiză, precum ATR FT-IR, AFM, SEM și DTG.

1.3.1 Proprietăți de rezistență mecanică: Indicii de rezistență la tracțiune (indicele de rezistență la tracțiune, alungirea la rupere, energia absorbită la rupere – TEA) au fost determinați din înregistrarea curbei forță-alungire pe un dinamometru Zwick-Roell, iar numărul de duble îndoiri pe un aparat Schopper (ISO 5626:1993). Hârtia model M2 fiind un sortiment de hârtie de tipar din fabricația modernă, toate determinările s-au făcut pe ambele direcții ale epruvetelor (L–longitudinal, direcția mașinii și transversal - T). S-au considerat ambele direcții ale epruvetei deoarece proprietățile diferă și sunt influențate diferit de anumiți factori. Energia absorbită la rupere (un indice de rezistență care cumulează efectele sarcinii de tracțiune și ale alungirii la rupere) și numărul de duble îndoiri sunt caracteristici importante ce definesc durabilitatea în timp a suporturilor papetare. De aceea, în continuare se vor prezenta numai rezultatele privind aceste proprietăți de rezistență mecanică.

Energia absorbită la rupere (TEA) se îmbunătățește substanțial pentru toate tipurile de acoperiri, pe ambele direcții, dar creșterea este ceva mai mică pe direcție transversală în toate cazurile. Înainte de îmbătrânire, MC dă creșteri mai mari (cca. 180% -L și 110% -T) decât DCh aplicați individual sau în combinație (cca. 125% - L și 55% -T). Dar, reducerea TEA după îmbătrânire termică este semnificativ mai mare pentru hârtia tratată cu MC (peste 30%), comparativ cu probele tratate cu DCh (între 7 – 11%, în funcție de tipul acoperirii). Practic după îmbătrânire, diferența inițială dintre DCh și MC dispare, indicând o stabilitate termică mai bună a DCh. Rezistența la duble îndoiri este influențată de tipul de acoperire și tratamentul de îmbătrânire termică în aceeași manieră ca TEA. De asemenea, rezultatele arată clar că valorile TEA și numărul de duble îndoiri pentru acoperirile cu MC și DCh1 prezintă cele mai mari abateri standard, atât înainte, cât și după îmbătrânire. Abaterile mari de la valoarea medie pătratică indică neuniformități structurale ale acestor acoperiri.

Pentru ambele proprietăți de rezistență se poate remarca că formulele pe bază de doi DCh măresc durabilitatea hârtiei prin creșterea rezistenței la solicitări repetate. Deși, DCh2 aplicat singular influențează mai puțin indicii de rezistență, comparativ cu ceilalți derivați, când se aplică ca al doilea strat contribuie la formarea de acoperiri mai uniforme și respectiv, la abatere standard mai mică a valorilor.

1.3.2. Proprietățile de barieră s-au evaluat prin unghiul de contact, măsurat față de apă (unghi de udare) cu goniometru Kiowa DCE -1 și prin capacitatea de absorbție a apei (Indice Cobb₆₀, Standard Tappi T-441 om-98). Înainte de îmbătrânire, capacitatea de absorbție a apei este influențată semnificativ numai în cazul acoperirii cu ACh (Cobb₆₀ scade cu 60-75% comparativ cu martorul, atât când este aplicat singular, cât și în combinație cu alți derivați). Efectul de barieră la apă se datorează prezenței grupelor alchil cu caracter hidrofob, care au fost introduse cu acest scop în molecula chitosanului. Dimpotrivă, ceilalți derivați de chitosan și în special MC măresc capacitatea de absorbție a apei, mult peste cea a hârtiei martor care totuși prezintă un grad mediu de înclieiere. După îmbătrânire, absorbția apei scade ușor pentru hârtia martor și acoperirile cu DCh, dar nu se modifică sensibil pentru MC. Înainte de îmbătrânire, unghiul de contact are valori >100° (caracter hidrofob) numai pentru acoperirile în care este prezent derivatul DCh2, valorile fiind în concordanță cu indicele Cobb. După îmbătrânire, unghiul de contact nu se modifică pentru acoperirile cu DCh2 și MC, dar crește destul de mult pentru acoperirile cu ceilalți derivați de chitosan. Aceasta indică o mărire a plasticității DCh în timpul tratamentului termic, ceea ce conduce la umplerea uniformă a porilor de la suprafața hârtiei și blocarea grupelor hidrofile, efect reflectat și de modificarea indicelui Cobb.

1.3.3. Proprietățile optice sunt importante în procesul de conservare deoarece tratamentele aplicate trebuie să nu modifice aspectul documentului și lizibilitatea scrisului, tiparului sau a desenelor, etc. În acest studiu, s-au evaluat gradul de alb (spectrofotometru tip L&W Elrepho 2000, ISO 2470-1:2009) și conținutul de galben (colorimetru POCKETSPECT COLOR QA™ în sistem CIE Lab).

Rezultatele arată că probele de hârtie acoperite cu DCh nu modifică gradul de alb (GA) deoarece au conținut de galben mai mic decât al hârtiei martor (doar DCh2 scade ușor GA- 0.5 unități), dar MC reduce substanțial GA (cu 2.5 unități). Aceste valori indică structuri și uniformități diferite ale acoperirilor. După îmbătrânire, conținutul de galben crește de 3-5 ori atât pentru martor, cât și pentru probele acoperite cu polimeri, ceea ce era de așteptat fiind cunoscut efectul tratamentului termic asupra polimerilor naturali. În cazul combinațiilor de DCh, apare o ușoară influență negativă a DCh2 asupra proprietăților optice, care va trebui studiată în etapa următoare pentru a găsi o soluție, inclusiv prin alegerea unui chitosan cu puritate mai mare pentru sinteză.

1.3.4 Caracterizarea acoperirilor cu polimeri

Acoperirile cu diferite formule pe bază de polimeri s-au realizat prin: spectre ATR FT-IR, obținute pe spectrometru FT-IR Bruker VERTEX 70; microscopie de forță atomică (AFM), utilizând un microscop model SOLVER PRO-M, NT-MDT Rusia; microscopie electronică de baleiaj (SEM) pe un microscop Quanta 200; analiză termogravimetrică pe un aparat NETZSCH STA 449F1).

Spectrele ATR FT-IR (Fig.2) prezintă modificări ușoare comparativ cu proba martor, acestea incluzând vibrațiile caracteristice chitosanului și grupărilor funcționale introduse la sinteza DCh. Informații suplimentare privind interacțiunea DCh cu suportul papetar s-au obținut prin calculul *energii legăturii de hidrogen* (E_H) și a *entalpiei de formare a legăturilor de hidrogen* (ΔH). Datele din Tabelul 3 arată că în timpul tratamentelor cu soluții de polimer și în special în timpul uscării acestora au loc ușoare modificări structurale prin formarea de noi legături de hidrogen inter- și intramoleculare între moleculele de celuloza și lanțurile polimerice. Valorile mai mari ale entalpiei legăturilor de hidrogen pentru derivatul DCh3 explică de ce acest derivat dă cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență mecanică.

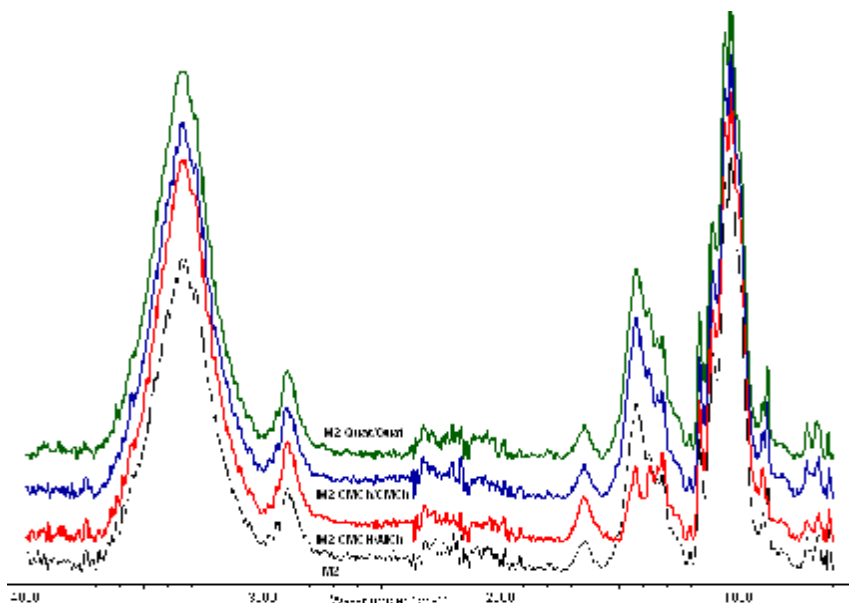


Figura 2: Spectre FT-IR înregistrate pentru probe de hârtie M2 acoperite cu filme de DCh.

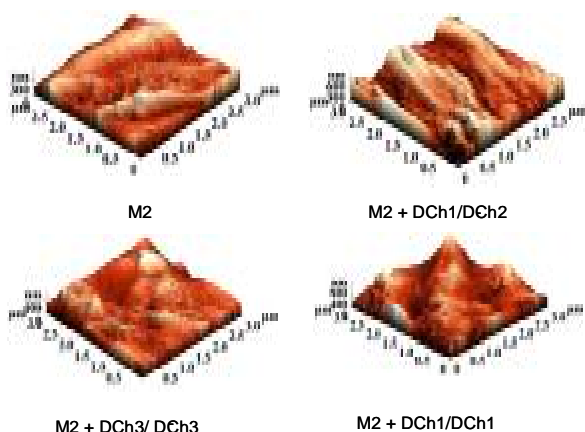
Tabelul 3: Energia (E_H) și entalpia de formare (ΔH) a legăturii de H

Proba	E_H , (kcal)	ΔH , (kcal/mol)
M2	5,11	11,82
M2 + DCh1-DCh1	5,11	11,95
M2 + DCh3- DCh3	5,19	12,11
M2 + DCh3-DCh2	5,11	11,87

Microscopia de forță atomică (AFM) s-a aplicat pentru a studia proprietățile morfologice ale acoperirilor cu polimeri. Micrografiile AFM înregistrate au fost analizate și datele au s-au utilizat la calculul rugozității suprafeței acoperirilor (Figura 3 și Tabelul 4). Atât imaginile, cât și datele prezentate în tabel arată că filmele pe bază de DCh sunt mai uniforme decât celea pe bază de metil-celuloză.

Microscopie electronică de baleiaj (SEM): Imaginile SEM ale hârtiei martor (M2) au evidențiat că fibrele celulozice sunt parțial individualizate, putând fi vizualizate clar distanțele dintre fibre, precum și prezența materialului de umplere și a altor aditivi. După acoperirea cu polimeri s-a constatat o netezire a suprafeței fibrelor datorită penetrării polimerilor în structura hârtiei, care acoperă atât fibrele celulozice cât și spațiile dintre ele cu o peliculă netedă și uniformă. Aceste imagini au relevat odată în plus uniformitatea mai bună a acoperirilor cu derivați de chitosan.

Analiza termică: Comportarea la descompunere termică s-a evaluat în particular pentru probele acoperite cu formula DCh1-DCh2, deoarece procesul de îmbătrânire termică a relevat un proces de îngălbenire mai accentuat decât pentru alte acoperiri. Analiza s-a făcut comparativ cu martorul și respectiv, cu polimerii individuali. S-a constatat că probele de hârtie martor și cele acoperite cu doi derivați de chitosan prezintă o stabilitate mai mare comparativ cu polimerii individuali. Totuși, s-a observat că procesul de descompunere este foarte complex deoarece au loc procese simultane de descompunere atât a suportului papetar cât și a polimerilor pe bază de chitosan. De aceea nu a fost posibil să se facă o legătură între procesul de degradare termică și creșterea conținutului de galben după îmbătrânirea termică.



Tabelul 4: Rugozitatea medie patratică (sq nm)

Proba scanată	mm ²	
	5x5	3x3
M2	105.42	74.55
M2 + DCh1 /DCh2	175.31	112.99
M2 + DCh3/ DCh3	119.62	81.95
M2 + DCh1/ DCh1	178.50	136.48

Figura 3: Imaginile AFM pentru probele de hârtie scanate 3x3 μm²

1.3.5 Concluzii

Toți polimerii testați îmbunătățesc proprietățile de rezistență mecanică. Combinațiile de derivați de chitosan produc efecte comparabile între ele, dar mai mici decât DCh aplicați individual și decât MC. Toate combinațiile cu DCh2 conferă caracter hidrofob și barieră la procesele de degradare datorate interacțiunilor cu umiditatea, dar ceilalți polimeri conferă caracter hidrofil suprafeței.

Tratamentele de îmbătrânire termică produc scăderi mai mari ale indicilor de rezistență pentru hârtia tratată cu polimeri, comparativ cu marmorul, ceea ce indică modificări structurale ale filmelor. Dar, valorile indicilor de rezistență ale hârtiei tratate cu polimeri se mențin la nivele mult mai mari decât ale marmorului fără îmbătrânire. Modificările cele mai mici se produc în cazul filmelor pe bază de DCh3. Deși MC dă cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență, după îmbătrânire aceștia scad mai mult, astfel că eficiența de conservare pe termen lung este mai mică decât în cazul derivaților de chitosan.

Unghiul de contact al filmelor care conțin ACh nu se modifică după îmbătrânire, iar în celelalte cazuri crește puțin, chiar pentru marmor.

Gradul de alb scade cu cca. 2 unități după aplicarea MC și crește puțin pentru derivații de chitosan, comparativ cu marmorul (M2). După îmbătrânire, gradul de alb scade mai puțin pentru MC și mai mult pentru acoperirile ce conțin DCh2, astfel că în final toate acoperirile ajung cam la același nivel al gradului de alb. Totuși, aceste modificări ale gradului de alb sunt minore dacă se are în vedere eficiența în timp a tratamentului. Efectul asupra îmbătrânirii termice asupra proprietăților optice se datorează temperaturii ridicate și nu duratei de acțiune, dar o astfel de temperatură (105 °C) nu poate fi întâlnită niciodată în spațiile de depozitare a documentelor.

1.4 Evaluarea tratamentelor combinate – decontaminare în plasmă și acoperiri cu filme de polimeri

Programul experimental (Fig. 1) include două serii de experimente pentru evaluarea tratamentelor combinate:

1.4.1 Decontaminarea clasică prin spălare-dezacidificare și dezinfectie cu timol-alcool etilic, urmată de acoperiri DCh și respectiv, MC. Aceste experimente s-au realizat pe două tipuri de hârtii îmbătrânite natural: H1 – carte bisericească din hârtie fabricată manual (mijlocul sec. al XIX-lea) din pastă de cârpe; H2 - carte de algebră (tot mijlocul sec. al XIX-lea) din hârtie fabricată industrial din pastă celulozică din lemn.

1.4.2 Decontaminarea în plasmă (în condițiile stabilite în cap.1.2), urmată de acoperiri cu DCh (variantele optime stabilite în cap. 1.3) și MC. Aceste experimente s-au realizat pe hârtie model (M2).

1.4.1 Decontaminarea clasică și acoperiri DCh, comparativ cu MC (probe H1 și H2)

Probe de hârtie (H1 și H2) nedecontaminate au fost tratate la suprafață cu diverse formule de DCh și au fost evaluate numai cu privire la proprietățile fizico-mecanice. Aceste teste au avut ca scop o înțelegere mai bună a influenței proceselor de decontaminare asupra eficienței DCh ca materiale de conservare. Rezultatele au confirmat în mare parte experimentele efectuate pe hârtie model (M2).

Probe de hârtie (H1 și H2) decontaminate clasic au fost tratate la suprafață cu formule pe bază de DCh și cu MC. În acest caz, probele acoperite cu polimeri au fost analizate atât cu privire la proprietățile fizico-mecanice, cât și a activității antimicrobiene.

Proprietăți de rezistență mecanică și de barieră: Tabelele 5-6 prezintă valorile principalelor indici de rezistență (alungirea la rupere, energia absorbită la rupere și numărul de duble îndoiri) și ale unghiului de contact pentru diferite tratamente aplicate probelor de hârtie H1 și H2.

Tabelul 5: Proprietăți fizico-mecanice ale hârtiei H1, decontaminată clasic și tratată cu polimeri

Proba	Alungirea,%		TEA, J/m ²		Duble îndoiri		CA, grade	
		SD		SD		SD		SD
H10 (martor)	1.85	0.39	19.7	6.0	8	2	111.5	6.5
H11 (decontaminată)	1.49	0.72	8.7	7.2	22	7	79.0	12.9
H12a (DCh1/DCh2)	2.21	1.04	22.4	18.1	59	7	122.0	3.5
H12b (DCh3/DCh2)	2.26	0.61	25.4	15.2	48	20	123.3	2.7
H13 (MC)	2.58	0.75	26.0	10.6	20	9	82.8	13.9

Decontaminarea clasică reduce considerabil (cu cca. 50%) rezistența la tracțiune și bariera la absorbția apei, dar îmbunătățește cu 100% rezistența la îndoire în cazul probelor H1 pe bază de fibre de bumbac. Efectul poate fi pus atât pe seama eliminării particulelor de praf și altor contaminanți acumulați în pori care influențează mult testul de dublă îndoire datorită caracterului abraziv, cât și pe efectul tratamentului alcalin care îmbunătățește plasticitatea fibrelor celulozice din bumbac.

Tabelul 6: Proprietăți fizico-mecanice ale hârtiei H2, decontaminată clasic și tratată cu polimeri

Proba	Alungirea,%		TEA, J/m ²		Duble îndoiri		CA, grade	
		SD		SD		SD		SD
H20 (martor)	2.44	0.38	34.6	7.1	6	2	87.5	13.0
H21 (decontaminată)	2.62	0.51	28.7	7.9	5	1	71.5	14.2
H22a (DCh1/DCh2)	2.64	0.39	40.2	4.3	5	1	116.2	3.6
H22b (DCh3/DCh3)	3.16	0.56	53.1	10.6	9	2	119.4	2.7
H23 (MC)	2.75	0.40	37.6	7.6	6	3	77.9	8.2

Spre deosebire de testele efectuate pe hârtie model, DCh au eficiență de consolidare mai bună decât MC. Acest efect poate fi datorat migrării unei cantități mai mari de DCh în porii hârtiei, comparativ cu MC, și respectiv realizarea de acoperiri mai uniforme, care au fost identificate în imaginile AFM și confirmate de valorile rugozității suprafeței (Tabelul 7).

Tabelul 7: Rugozitatea (Sq, nm) probelor de hârtie H1-H2, decontaminate și acoperite cu polimeri

Proba scanata	5x5 mm ²	3x3 mm ²	Proba scanata	5x5 mm ²	3x3 mm ²
H11 (decontaminată)	97.64	54.82	H21 (decontaminată)	116.93	74.95
H12a (DCh1/DCh2)	143.31	66.39	H22a (QCh/ACh)	157.86	80.90
H12b (DCh3/DCh2)	97.18	55.36	H22b (CCh/ACh)	99.75	75.80
H13 (MC)	170.37	82.43	H23 (MC)	222.12	82.76

Proprietăți antimicrobiene: Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie îmbătrânite natural (H1, H2), decontaminate clasic și acoperite cu polimeri s-a realizat conform metodei standard SR EN ISO 846/2000, adaptată testelor pe hârtie și descrisă în Raportul S&T/2013. Rezultatele sunt sintetizate în Tabelul 8.

Tabelul 8: Evaluarea activității antibacteriene a acoperirilor cu polimeri

Proba testată	H ₁		H ₂	
	<i>Bacillus</i> sp.	<i>Pseudomonas</i> sp.	<i>Bacillus</i> sp.	<i>Pseudomonas</i> sp.
M	+ + -	+ + -	- - -	+ + -
DCh1/DCh2	- - -	- - -	- - -	- - -
DCh3/DCh2	- - -	+ - -	- - -	- - -
MC	+ + -	+ + -	+ + -	+ + -

Legenda: +++ dezvoltare abundentă; ++ dezvoltare medie; +- dezvoltare redusă; --- lipsa dezvoltării; * colonii de drojdii foarte dezvoltate

Informațiile din Tabelul 8 indică faptul că nu există o formulă de acoperire universală, care să asigure capacitate de inhibare totală a dezvoltării tuturor speciilor bacteriene. Una din formulele de acoperire cu DCh este eficientă față de ambele specii de bacterii testate (*Bacillus* sp. și *Pseudomonas* sp.) și pentru ambele tipuri de suporturi, în timp ce a doua formulă are eficiență moderată în cazul probei H1, ceea ce ar putea fi explicat prin formarea unui film mai puțin uniform dată fiind porozitatea de suprafață mai mare a acestei hârtii. Pe de altă parte, acoperirea cu (MC) nu prezintă activitate antibacteriană, dezvoltarea speciilor testate fiind, în general, asemănătoare cu a probei martor.

Proprietăți antifungice: Testarea activității antifungice s-a realizat față de 2 specii izolate de pe hârtie, respectiv *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*. Rezultatele prezentate în Tabelul 9 indică un efect de inhibare pronunțat în cazul acoperirilor cu DCh, cu aceeași excepție ca în cazul testelor cu bacterii pe proba H1. MC prezintă de asemenea activitate antifungică, cu excepția speciei *Penicillium notatum*. Mecanismul de inhibare a dezvoltării fungilor este unul care se bazează pe contactul direct cu filmul de derivat de chitosan, și nu pe eliberarea de substanțe toxice. De aceea, eficiența de inhibare este dependentă de cantitatea de inocul aplicată fragmentelor de probă. Dar, testele efectuate demonstrează că formulele de acoperire cu DCh sunt eficiente la încărcături fungice obișnuite.

Tabelul 9: Evaluarea activității antifungice a acoperirilor cu polimeri

Proba testată	H ₁		H ₂	
	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
M	---*	---*	+++	---*
DCh1/DCh2	- - -	- - -	- - -	- - -
DCh3/DCh2	- - -	+ - -	- - -	- - -
MC	+ + +	- - -	- - -	- - -

Legenda: +++ dezvoltare abundentă; ++ dezvoltare medie; +- dezvoltare redusă; --- lipsa dezvoltării; * colonii de drojdii foarte dezvoltate.

În esență, testele privind activitatea antimicrobiană demonstrează că tratamentele de conservare (decontaminare biologică și consolidare protectivă față de atacul microbial) trebuie să fie stabilite în baza unui protocol de analize a documentului cu privire la proprietățile fizico-chimice și microbiologice.

1.4.2 Decontaminarea în plasmă și acoperiri cu DCh, comparativ cu MC (hârtie model M2)

Partea experimentală pentru tratamentele combinate - decontaminare în plasmă și acoperirea cu polimeri – a inclus: a) pregătirea unui set de probe din hârtie model (M2) și aplicarea tratamentului în plasmă în condițiile stabilite în cap. 1.2 (plasmă de N₂, intensitatea câmpului electric – 90 V/cm și durata de tratament -60 secunde);

b) realizarea de acoperiri cu polimeri (aplicați pe fiecare față în două straturi succesive, la gramaj de ~ 1g/m²/față) în formule pe bază de DCh, precum și cu MC; c) probele de hârtie obținute au fost analizate cu privire la proprietățile fizico-mecanice și antimicrobiene.

Proprietăți de rezistență mecanică: În figurile 4-5, efectele tratamentelor combinate sunt reprezentate sub forma gradului de modificare (în %) a proprietăților de rezistență (energia absorbită la rupere -TEA și numărul de duble îndoiri -DI) pentru fiecare tratament (PI – plasmă; acoperiri cu MC și acoperiri cu DCh) raportat la proba de hârtie martor (M).

Graficele din Figura 4 arată că energia absorbită (TEA) se reduce foarte puțin după tratamentul în plasmă, dar crește cu cca. 170% după acoperirea cu MC, aproximativ la fel ca pentru hârtia netratată în plasmă (vezi cap. 1.3.1), în timp ce derivații de chitosan produc creșteri mult mai mari decât pentru hârtia netratată în plasmă. Aceasta indică o interacțiune mai puternică a DCh cu suportul papetar care a fost tratat în plasmă. O altă deosebire este creșterea TEA aproape egală pentru ambele direcții, în timp ce fără tratament în plasmă creșterea pe direcție transversală este mai mică. Rezistența la duble îndoiri crește cu cca. 400% pe direcție longitudinală pentru tratamente combinate – plasmă + MC și plasmă +DCh3/DCh2 și mult mai puțin pentru DCh1/DCh2.

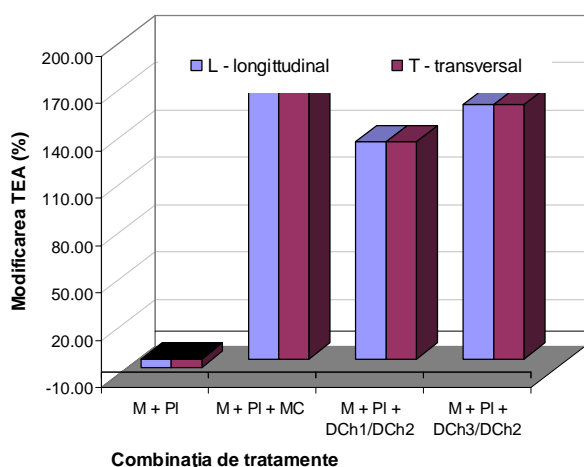


Figura 4: Modificarea TEA după fiecare tratament

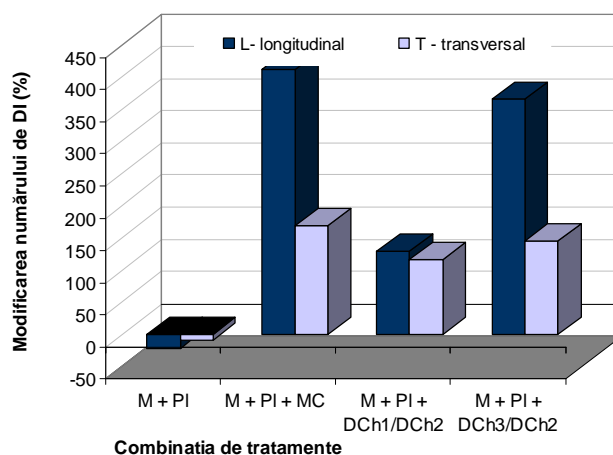


Figura 5: Modificarea nr. DI după fiecare tratament

Proprietățile de barieră față de umiditate (unghiul de contact) se modifică semnificativ în funcție de tipul de tratament. Astfel, după tratamentul în plasmă, hidrofilia hârtiei, care inițial avea un grad de înclieiere mediu (unghi de contact 93°), crește foarte mult și unghiul de contact scade cu cca. 80 grade, comparativ cu martorul. Deși este un polimer hidrofil, MC produce o ușoară creștere a unghiului de contact, probabil datorită închiderii porilor de la suprafață.

Combinările de derivați de chitosan având alchil-chitosan în stratul exterior dau suprafețe cu caracter hidrofob de valori aproximativ constante (în jur de 120°), indiferent de hidrofilia suportului.

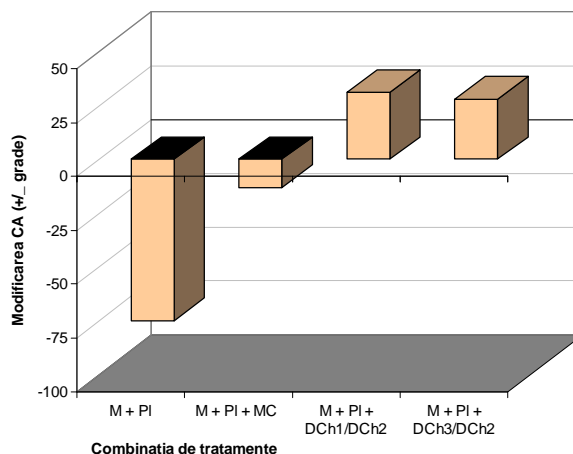


Figura 6: Modificarea (± grade) unghiului de contact după fiecare tratament

1.4.3. Concluzii

Derivații de chitosan au eficiență mai mare de consolidare, atunci când se aplică după tratamente de dezinfectie clasică sau decontaminare în plasmă. Acest efect se datorează în special creșterii hidrofilității suprafețelor fibrelor, care mărește afinitatea față de derivații de chitosan și favorizează formarea legăturilor de hidrogen, contribuind hotărâtor la îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică. Rezultatele obținute în tratamentele combinate arată clar o eficiență de consolidare similară pentru metilceluloză și derivatul de chitosan – DCh3.

Deosebiri esențiale dintre MC și combinațiile de DCh constau în:

- Acoperirile cu MC au caracter hidrofil, în timp ce cele cu DCh2 în stratul exterior au caracter hidrofob, indiferent de caracteristicile substratului papetar pe care este aplicat. Astfel, combinațiile de DCh dezvoltă barieră la interacțiunea cu apa a suportului celulozic și limitează procesele de degradare în timp.
- Combinațiile de derivați de chitosan inhibă dezvoltarea unei largi game de bacterii și fungi prin mecanisme de interacțiune care nu implică eliberarea de substanțe toxice, în timp ce MC are capacitate limitată de inhibare a fungilor și nu are activitate antimicrobiană.

2. Construcția și optimizarea funcțională a instalației de bază pentru tratamentul în plasmă rece de înaltă frecvență (HF) a documentelor de arhivă pe suport papetar

2.1. Studii suplimentare pentru stabilirea caracteristicilor constructive ale instalației

Construcția și optimizarea instalației de tratament în plasmă rece de înaltă frecvență (HF) are la bază principiile fundamentale ale conservării-restaurării, și anume: principiul minimei intervenții; principiul lizibilității intervenției; principiul compatibilității materialelor.

În Etapa a II-a/2013 s-a proiectat o instalație de tratament în plasmă care să permită decontaminarea eficientă a materialului papetar, plecând de la rezultatele mai multor serii de teste de tratament în plasmă, realizate atât pe hârtie model, cât și pe hârtie de arhivă fără valoare patrimonială. Totuși, unele rezultate nu au fost suficient de concludente deoarece la durata optimă de tratament pentru decontaminare biologică (cca. 20 minute), proprietățile de rezistență ale hârtiei se deteriorează nepermis de mult. De aceea, în prima parte a anului 2014, s-au efectuat alte serii de experimente pentru stabilirea caracteristicilor constructive și a parametrilor de lucru ai noii instalației, care să permită reducerea la minimum posibil a duratei de tratament pentru decontaminare biologică și respectiv, a impactului asupra proprietăților de rezistență mecanică.

Testele suplimentare s-au efectuat cu instalația de laborator existentă (care a fost utilizată în experimentele din Etapa a II-a), la care au fost cuplate pe rând două generatoare de HF cu tensiuni de ieșire în sarcină diferite.

Primul set de experimente s-a realizat în următoarele condiții: presiunea: $3 \cdot 10^{-1}$ - $6 \cdot 10^{-1}$ mbar; gaz utilizat: azot; temperatura maximă: 40°C ; intensitatea câmpului electric: 90 V/cm; puterea generatorului: 300 W; timpul de lucru: 30, 45 și 60 sec. Rezultatele acestor experimente au arătat că decontaminarea totală se poate realiza după 60 sec de tratament în plasmă de azot, iar indicii fizico-mecanici ai hârtiei se modifică foarte puțin, comparativ cu proba martor. De altfel, acest tip de tratament s-a utilizat în experimentele de tratamente combinate - plasmă plus acoperiri cu polimeri (cap. 1.4). Dar, datorită intensității mari a câmpului electric are loc o degazare intensă a materialului papetar, ce conduce la o creștere bruscă a presiunii în vasul de reacție cu până la un ordin de mărime sau mai mult. În aceste condiții temperatura plasmă crește și descărcarea în plasmă devine instabilă și dificil de controlat.

Al doilea set de experimente a repetat experimentele efectuate în 2013 (condiții: presiunea: $3 \cdot 10^{-1}$ - $6 \cdot 10^{-1}$ mbar; gaz- azot; temperatura maximă: 30°C ; intensitatea câmpului electric: 30 V/cm; durata: 5, 10, 15 și 20 min). Rezultatele au fost asemănătoare cu cele obținute în experimentele din 2013 (durata pentru decontaminare totală - 20 minute, deteriorarea indicilor de rezistență mecanică).

Analizând rezultatele celor două seturi de experimente și în baza observațiilor din timpul funcționării instalației existente, s-a concluzionat că, pentru o hârtie de format A₄ intensitatea câmpului electric nu trebuie să depășească valoarea de 55 V/cm.

2.2 Descrierea instalației de plasmă rece de înaltă frecvență

Pe baza proiectului elaborat în 2013 și a rezultatelor testelor suplimentare, s-a construit o nouă instalație a cărei generator de HF asigură o intensitate a câmpului electric de 50 V/cm și care permite decontaminarea totală într-un timp de 5-7 minute, fără deteriorarea materialului papetar sau a textelor tipărite și fără alte inconveniente.

Construcția instalației de plasmă a avut în vedere următoarele criterii: • asigurarea caracteristicilor calitative, în special cea de fiabilitate, prin menținerea capacității de lucru în condiții impuse pentru o perioadă de timp; • accesibilitatea - prin dispunerea ergonomică a elementelor instalației pe masa de lucru; • siguranța operatorului - prin izolarea electrică față de rețeaua de alimentare (220V, 50 Hz) a generatorului și prin acoperirea vasului de reacție cu o sită din oțel.

Instalația de tratament în plasmă (Figura 7) este alcătuită dintr-un generator de înaltă frecvență, reactor de plasmă, vacuometru, pompa de vid. Generatorul de înaltă frecvență, este alcătuit dintr-un montaj push-pull utilizând două tetrode de putere. Monitorizarea tensiunii anodice și a grilei ecran, cât și intensitatea curentului absorbit de oscilator se face cu ajutorul unui voltmetru V, respectiv al unui ampermetru A, montate pe panoul generatorului. Oscilatorul este realizat cu două circuite oscilante cuplate inductiv, unul dintre ele fiind circuitul de sarcină cuplat la vasul de reacție.

Reactorul este de tip clopot din sticlă Pyrex (Figura 8), așezat pe un platan din oțel inoxidabil prevăzut cu o garnitură de cauciuc siliconic pentru etanșare și mai multe racorduri (conectare la pompa de vid, admisie de azot sau alte gaze, sondă pentru măsurarea temperaturii, dispozitiv pentru măsurarea presiunii cu vacuometru digital și ventil de evacuare).



Figura 7: Instalația completă de tratare în plasmă a documentelor papetare:

- 1 – generator de înaltă frecvență; 2 – clopot sticlă; 3 – electrozi; 4 – material papetar; 5 - robinet ac; 6 – vacuometru digital; 7 – sonda pentru masurarea temperaturii; 8 – platan inoxidabil; 9 – reductor de presiune; 10 – butelie de gaz (N₂); 11 – suport port clopot; 12 – masa de lucru; 13 – pompa de vid; 14 – filtru cu zeoliti; 15 – dispozitiv central de alimentare de la retea; 16 – tub teflon pentru admisie gaz

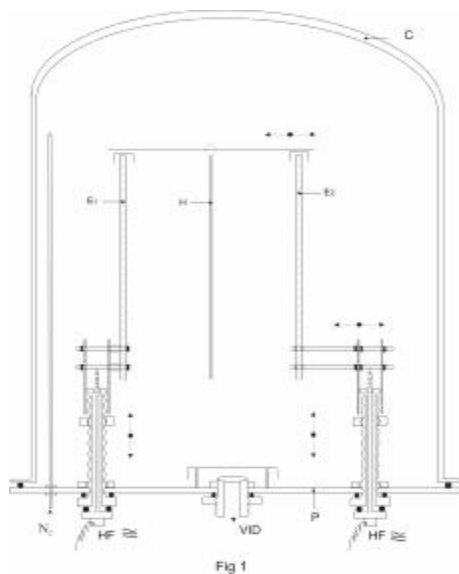


Figura 8: Schema reactorului de plasmă

Reactorul este așezat pe platanul (P) din oțel inoxidabil, ce sustine doi electrozi plan paraleli (E1 și E2) de formă dreptunghiulară montați pe suporturi de teflon conectați corespunzător la generatorul de HF.

Descărcarea în plasmă se formează între cei doi electrozi din duraluminiu dispuși paralel. Electrozii sunt prevăzuți cu distanțiere din metil metacrilat și doi suporturi rabatabili din teflon, garnituri din cauciuc siliconic și tije filetate din oțel inoxidabil, și sunt conectați la tensiunea de înaltă frecvență prin două treceri de o construcție specială realizate din teflon.

2.3. Teste de optimizare a instalației de plasmă

Presiunea gazului este reglată printr-un reductor de presiune și un robinet ac; un filtru cu zeoliți pentru purificarea gazului este montat pe traseul de vidare (pompa vidare-incintă). Materialul papetar se dispune paralel cu electrozii, la mijlocul distanței dintre aceștia unde există o zonă cu un gradient redus de potențial numită spațiul Faraday. Pentru o hârtie uscată de format A4 și o frecvență de lucru de 1 MHz puterea absorbită este de 5 – 9 W, ceea ce conduce la construirea unui generator de putere mică.

În timpul descărcării în plasmă la presiunea de $4 \cdot 10^{-1}$ - $9 \cdot 10^{-1}$ mbar, spațiul dintre electrozi se comportă ca un condensator cu pierderi estimate la 8 -10 W pentru frecvența de 1 MHz. Stabilirea distanței optime dintre electrozi (acordul pe sarcină) s-a făcut cu ajutorul unui electrod mobil, și s-a găsit a fi de 8 cm. În aceste condiții puterea totală absorbită de la generator nu depășește 20 W. În Tabelul 10 sunt redați parametrii de lucru utilizați în testele de optimizare a descărcării în plasmă.

Tabelul 10: Parametrii de lucru în instalația de plasmă

Temperatura la suprafața hârtiei, °C	Presiunea de lucru, mbar	Durata minute	Observații
16		0	
19	$5,2 \cdot 10^{-1}$ - $5,5 \cdot 10^{-1}$	3	Plasma repartizată uniform
22	$5,2 \cdot 10^{-1}$ - $5,5 \cdot 10^{-1}$	5	Plasma repartizată uniform
25	$5,2 \cdot 10^{-1}$ - $5,5 \cdot 10^{-1}$	10	Plasma repartizată uniform
28	$5,2 \cdot 10^{-1}$ - $5,5 \cdot 10^{-1}$	15	Plasma repartizată uniform
16		0	Temperatura măsurată inițial
18	$2,2 \cdot 10^{-1}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$	3	Plasma repartizată uniform, lila alburii deschis
20	$2,2 \cdot 10^{-1}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$	5	Plasma repartizată uniform, lila alburii deschis
22	$2,2 \cdot 10^{-1}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$	10	Plasma repartizată uniform, lila alburii deschis
24	$2,2 \cdot 10^{-1}$ - $2,5 \cdot 10^{-1}$	15	Plasma repartizată uniform, lila alburii deschis
16		0	Temperatura măsurată inițial
21	1,2-1,5	3	Plasma repartizată uniform, culoare lila roșiatic
23	1,2-1,5	5	Plasma repartizată uniform, culoare lila roșiatic
26	1,2-1,5	10	Plasma repartizată uniform, culoare lila roșiatic
30	1,2-1,5	15	Plasma repartizată uniform, culoare lila roșiatic

Pentru experimentele de optimizare, următorii parametri au fost menținuți constanți: gazul de descărcare: azot; distanța dintre electrozi: 8 cm; suprafața electrozilor: 504 cm²; intensitatea câmpului electric: 50 V/cm. Parametri variabili sunt: presiunea: $5,5 \cdot 10^{-1}$ - 1,5 mba; temperatura la suprafața hârtiei: 16° - 30° C; timpul de lucru: 3 - 15 min. Aspectul vizual al plasmei are culoarea lila-alburii până la lila-roșiatic în funcție de presiunea gazului și un aspect perfect uniform în tot volumul reactorului. La o presiune a gazului >1,5 mbar, plasma devine neuniformă și apare fenomenul de localizare numai între electrozi.

Măsurile stabilite în urma testelor de optimizare: După testarea și efectuarea măsurătorilor de laborator și după realizarea tratamentelor în plasma rece pe probe de hârtie, s-a propus completarea instalației cu un stabilizator ferorezonant de 1500W 220V pentru stabilizarea tensiunii de alimentare, cronometru pentru temporizarea tratamentului, sondă pentru măsurarea/diagnoza parametrilor plasmei. Aceste completări permit extinderea și diversificarea condițiilor de tratament pentru: 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 diferitelor medii de descărcare va permite adoptarea tratamentului la particularitățile suportului papetar (în particular, la gradul și natura contaminării biologice și tipul de cerneluri și coloranți); optimizarea tandemului intensitatea câmpului-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 intensității câmpului și timpului, în funcție de suportul 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 precis[și menținerea constantă a presiunii de lucru.

2.3. Avantajele noii instalației de plasmă rece HF

- Permite realizarea tratamentelor în atmosferă de Ar, N₂, H₂, O₂ precum și amestecuri ale acestor gaze;
- Permite stabilirea adecvată a valorii optime pentru parametri pereche intensitatea câmpului-timp;
- Este prevăzută cu valve speciale de reglare continuă și fină a presiunii constante a gazelor utilizate;
- Poate asigura efectuarea tratamentelor în plasmă a documentelor de format A4;
- Are manevrabilitate ridicată și întreținere simplă și ieftină.

3. Evaluarea efectelor tratamentelor combinate, plasma rece HF și acoperiri cu filme compozite, pe hârtie model

3.1. Programul experimental

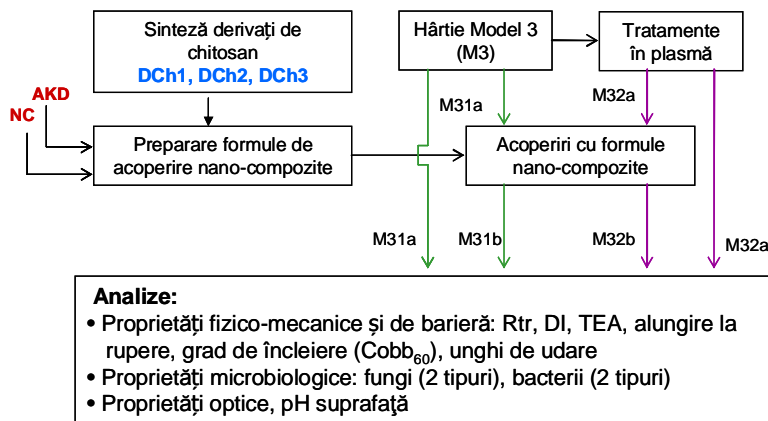


Figura 9: Programul experimental

Formulele nano-compozite includ:

- Adaosul de emulsii de înclieiere pe bază de alchil-dimercetene (AKD), care sunt efective în mediu neutru/alcalin, în soluții de DCh, în proporție de 0.2% și 0.4%, raportat la DCh;
- Adaosul de nano-celuloză (NC) ca aditiv de consolidare, perfect compatibil cu soluțiile apoase de DCh și cu suportul papetar, cu și fără AKD

Hârtie Model 3: Hârtie de tipar, cu înclieiere în mediu acid, obținută în laborator (structură izotropă, fără orientare preferențială a fibrelor, similar cu cea obținută manual); s-a ales această soluție pentru a simplifica analizele (o singură serie de probe) în această primă etapă de testare a formulilor nano-compozite pe bază de derivați de chitosan și aditivi de înclieiere și consolidare a suporturilor papetare.

Obiectivul general al acestui program experimental este de a dezvolta o nouă variantă de integrare a tratamentelor în plasmă rece HF cu acoperiri nano-compozite bazate pe derivați de chitosan. Conform planului experimental prezentat în Figura 9, activitățile principale se referă la:

- Realizarea unor acoperiri nano-compozite multifuncționale (consolidare, barieră la apă și vapori de apă, barieră la atacul micorbian – bacterii și fungi), bazate pe combinarea sinergică a DCh cu alți aditivi specifici
- Evaluarea formulilor compozite de acoperire în tratamente combinate, prin realizarea primelor aplicații pe noua instalație de plasmă.

3.1 Evaluarea formulilor nano-compozite multifuncționale în tratamente de conservare

3.1.1. Realizarea de acoperiri transparente pe bază de nano-celuloză (NC)

Intr-o etapă preliminară, s-a testat efectul aplicării filmului de celuloză nanofibrilată asupra lizibilității scrisului la suprafața unei hârtii de tipar imprimate alb-negru. S-au aplicat 1, 2, 3 și respectiv 4 straturi succesive de nano-celuloză (suspensie 20 g/L) pe o singură față a foii de hârtie și s-a apreciat vizual transparența filmului aplicat. S-a observat că în urma acoperirii suprafeței cu nanoceluloză, lizibilitatea scrisului nu este afectată la acoperiri cu gramaj până la 2.5 g/m²/față.

În același timp s-a testat efectul aplicării filmului de nanoceluloză sub formă multistrat asupra rezistențelor fizico-mecanice ale hârtiei acoperite (Tabelul 11). În baza acestor rezultate, s-a stabilit că pentru gramaj constant ale

acoperirilor (1 g/m² /față), NC să substituie 20% din cantitatea DCh utilizat la prepararea formulei de acoperire (respectiv un raport DCh:NC = 4:1).

Tabelul 11: Influența NC asupra indicilor de rezistență a hârtiei

Straturi de NC	Gramajul acoperire, g/m ²	Alungirea, %	TEA, J/m ²	Duble îndoiri
Martor	-	1,84	44,4	42
1	0,54	1,94	45,6	65
2	1,10	2,05	48,8	79
3	1,65	2,23	55,8	77
4	2,20	2,20	53,7	66

Se observa o creștere ușoară a rezistențelor fizico-mecanice ale hârtiei acoperite proporțională cu gramajul filmului de NC aplicat la suprafața hârtiei. S-au înregistrat astfel creșteri ale parametrilor fizico-mecanici cuprinse între 5 – 14% pentru fiecare strat de 0.5 g/m² MFC adăugat pe suprafața hârtiei

3.2. Evaluarea formulelor nanocompozite în tratamente de conservare a hârtiei

În această serie de experimente, s-au evaluat diferite formule compozite, care s-au stabilit în scopul extinderii funcționalității acoperirilor cu DCh: utilizarea emulsiilor de încliere pe bază de AKD pentru complementarea derivaților hidrofili; utilizarea celulozei nanofibrilate ca aditiv de rezistență pentru a complementa derivatul alchil-chitosan cu caracter hidrofob, care contribuie mai puțin la îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică.

a) Soluție în apă de chitosan DCh cu adaos de 0.2% și respectiv, 0.4% emulsie de AKD, aplicată în 2 straturi similare - DCh+AKD (0.2%) sau DCh + AKD (0.4%); aceste formule au fost comparate cu formulele cu 2 derivați de chitosan.

b) Soluție în apă de DCh în care se dispersează NC (DCh3 are proprietăți de dispersant), aplicată ca prim strat pe suprafața hârtiei (DCh3 + NC), combinată în al doilea strat cu DCh2 sau (DCh1,3 + AKD 0.4%).

Probele de hârtie acoperită cu diferite formule nano-compozite au fost evaluate cu privire la proprietățile fizico-mecanice și activitatea antimicrobiană.

3.2.1 Proprietăți fizico-mecanice

Principalele proprietăți fizico-mecanice ale probelor de hârtie acoperită cu formule nano-compozite sunt sintetizate în Tabelul 12. Se constată că indicii de rezistență se îmbunătățesc substanțial pentru toate formulele aplicate. Dar cele mai bune rezultate și mai puțin așteptate, în special pentru duble îndoiri, s-au înregistrat pentru formulele pe bază DCh3 și AKD. O explicație ar putea fi prezența amidonului în emulsia de AKD. De asemenea, unghiul de contact are valori mari în formulele (DCh3 + AKD), foarte apropiate de cele obținute cu derivatul alchilat (DCh3/DCh2).

Tabelul 12: Proprietățile fizico-mecanice ale acoperirilor nano-compozite.

Formula de acoperire	Alungirea %	TEA J/m ²	Nr. de duble îndoiri	Unghiul de contact grade	Indice de galben
Martor	2.13	49.4	40	77.5	1.18
DCh3/DCh3	4.11	97.7	112	103	2.51
(DCh3+AKD 0.2%) - 1/1	4.35	96.9	172	104.6	3.11
(DCh3+AKD 0.4%)- 1/1	3.84	113.8	194	106	4.40
DCh3/DCh2	3.74	99.6	131	110	2.30
DCh1/DCh1	4.04	72.4	52	98.5	3.67
(DCh1+AKD 0.2%) 1/1	3.86	76.4	82	81.6	4.23
(DCh1+AKD 0.4%) 1/1	3.83	77.1	84	97.4	4.20
DCh1/DCh2	3.83	82.2	70	115.1	4.47
(DCh3+NC)/DCh3	3.88	97.3	133	110.1	3.61
(DCh3+NC)/(DCh3+AKD 0.4%)	3.44	69.0	54	106.7	2.78
(DCh3+NC)/(DCh1+AKD 0.4%)	3.77	78.6	71	92.8	3.44

Valorile indicilor de rezistență și ale unghiului de contact cresc față de martor și în cazul formulelor pe bază de DCh1 (DCh1 + AKD), dar creșterile sunt cu 50-100% mai mici decât în cazul (DCh3 + AKD). Formulele în care s-a introdus NC au condus la indici de rezistență relativ mari față de martor, dar nu substanțial mai mari decât în cazul formulelor simple de polimeri. În schimb prezența AKD sau a DCh2 în formulele cu nano-celuloză asigură caracter hidrofob suprafeței. Totuși, toate formulele care conțin AKD produc o creștere a indicelui de galben, atât în absența, cât și în prezența NC, efect ce trebuie investigat pentru a stabili cauza reală a creșterii conținutului de galben.

3.2.2 Proprietăți microbiologice

Rezultatele testării activității antibacteriene a acoperirilor cu formule nano-compozite au evidențiat diferențe privind acțiunea microorganismelor test (Tabelul 13). Cultura de *Bacillus* sp. se dezvoltă slab pe probele de hârtie tratate cu formule pe bază de DCh3 în timp ce toate formulele care conțin DCh1, precum și formula (DCh3+NC)/DCh2 induc inhibarea totală a dezvoltării ambelor bacterii. Rezultatele au fost comparate cu proba martor, la care nu s-a aplicat nici-un tratament.

Formulele de acoperire nano-compozite au condus de asemenea la modificarea proprietăților antifungice ale hârtiei, precum și la modificarea permeabilității față de apă, datorită adaosului de agent de încliere (AKD) sau utilizării derivatului ACh. Picăturile conținând suspensia de conidii și utilizate ca inocul au difuzat parțial pe suprafața fragmentelor de probă, au difuzat total (în cazul hârtiei netratate – martor) sau nu au difuzat deloc, nepemițând conidiilor fungice să intre în contact cu mediul de cultură. Dezvoltarea fungică pe diferitele variante de probe tratate a fost diferită, sub aspectul numărului de colonii fungice dezvoltate, dar și sub aspectul ritmului de dezvoltare a acestora. Permeabilitatea diferită a probelor acoperite cu diferite formule conduce la crearea unor contacte diferite între suspensia de inocul și mediul de cultură, așa cum se observă și în Figurile 10-11.

Tabelul 13: Evaluarea gradului de dezvoltare a culturilor bacteriene

Proba	Dezvoltarea culturii bacteriene	
	<i>Bacillus</i> sp.	<i>Pseudomonas</i> sp.
Martor	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	dezvoltare bună a culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului
DCh3+AKD (0.2%)	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează
DCh3+AKD (0.4%)	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul difuzează
DCh1+AKD (0.2%)	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul
DCh1+AKD (0.4%)	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul nu difuzează pe suprafața eșantionului	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul nu difuzează
(DCh3+NC)/DCh2	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul nu difuzează pe suprafața eșantionului	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul nu difuzează
(DCh3+NC)/(DCh1+AKD)	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	absența dezvoltării culturii bacteriene, inoculul difuzează
(DCh3+NC)/(DCh3+AKD)	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează pe suprafața eșantionului	dezvoltare slabă a culturii bacteriene, inoculul difuzează

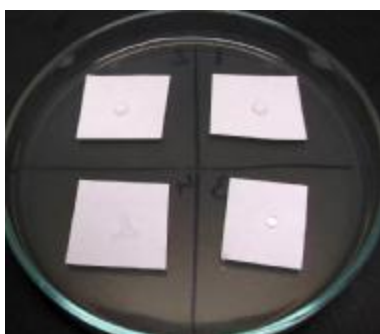


Figura 10: Inocularea probelor cu suspensii de conidii [1. DCh3/DCh3, 2. DCh3+AKD(0.2%), 3. DCh3+AKD (0.4%), 4. DCh3/ACh]

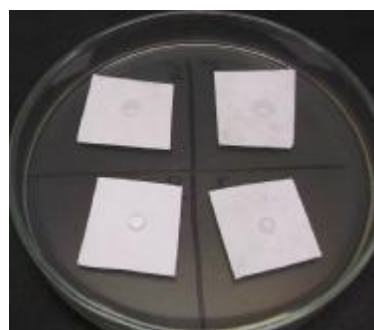


Figura 11: Inocularea probelor cu suspensii de conidii [5. DCh1/DCh1, 6. DCh1+AKD (0.2%), 7. DCh1+AKD (0.4%), 8. DCh1/ACh]

Concluzii: Dintre formulele nanocompozite care au prezentat activitate antibacteriană, s-au evidențiat acoperirile - DCh1 + AKD (0.4%), (DCh3 + NC)/ACh și (DCh3 + NC)/(DCh1+AKD), care manifestă un efect antibacterian atât în cazul utilizării tulpinii *Bacillus sp.*, cât și a tulpinii *Pseudomonas sp.* Alte formule au efect de inhibare față de una sau alta din bacteriile testate. Dar, activitatea antibacteriană nu a fost pusă în evidență pentru acoperirile DCh3+AKD (0.2%) și DCh3/DCh3.

Evaluarea activității antifungice nu a fost foarte concludentă deoarece s-a constatat prezența unor încărcături fungice semnificative pe suprafața / în structura probelor analizate, propagule generatoare de colonii fungice. Încărcătura fungică crescută pe suprafața probelor, anterior inoculării, se poate datora condițiilor de prelevare, transport și manipulare, în mod nesteril. Fungii dezvoltăți în aceste condiții fac parte din microbiota obișnuită a aerului. Totuși s-au remarcat efecte antifungice în cazul tratamentelor: DCh3/DCh3, DCh3/ACh, DCh1/AKD, evidențiate prin dezvoltarea încetinită a coloniilor fungice comparativ cu celelalte probe și efecte antifungice în cazul tratamentelor: DCh1/ DCh1, DCh1 + AKD(4%), DCh1/ACh, (DCh3+NC)/ACh și (DCh3+NC)/(DCh1+AKD0.4%). Aceste efecte au fost evidențiate prin dezvoltarea diferențiată a coloniilor pe suprafața fragmentului de hârtie comparativ cu suprafața mediului nutritiv.

Spre deosebire de acoperirile numai pe bază de polimeri, rezultatele testelor microbiologice pentru formule compozite nu sunt foarte concludente. O explicație posibilă a prezenței încărcăturii microbiene (în special fungică) pe suprafața probelor anterior inoculării, ar putea fi prezența sporilor în preparatele de NC și respectiv, AKD (atât suspensia de NC în apă, cât și emulsia de AKD stabilizată cu amidon cationic prezintă potențial real de contaminare fungică – apă și carbohidrați). De aceea, testele microbiologice vor fi reluate pe o nouă serie de probe care vor avea în vedere examenul microbiologic al acestor aditivi.

3.2 Stabilirea condițiilor de tratament în plasmă pe instalația nouă

3.2.1 Evaluarea eficienței de decontaminare

Testele microbiologice au avut ca scop evaluarea gradului de decontaminare a unor probe de hârtie îmbătrânită natural, tratată în plasmă pe noua instalație. Tratamentele în plasmă s-au realizat la intensitate a câmpului electric de 50 V/cm, la durate de 5, 10 și 15 minute.

Testarea gradul de contaminare bacteriană a probelor de hârtie (Carte bisericească – H1) tratată în plasmă, s-a realizat prin următoarele metode de lucru: evaluarea calitativă a gradului de contaminare/ decontaminare prin metoda amprentării; evaluarea cantitativă a gradului de contaminare/decontaminare prin – inoculare. Din cele patru probe analizate, contaminarea bacteriană a fost evidențiată doar în cazul a trei probe (1-3), evaluată atât prin dezvoltarea culturilor bacteriene în jurul/pe suprafața eșantionului amprentat, cât și prin numărul de colonii bacteriene dezvoltate în urma inoculării pe suprafața mediului de cultură. Gradul de dezvoltare a culturilor a diferit de la o probă la alta, acestea prezentând o dezvoltare foarte bună (proba 3), dezvoltare bună (proba 2), dezvoltare slabă (proba 1) și absența dezvoltării culturii (proba 4). S-au identificat două tipuri morfologice de bacterii: coci Gram + , nesporulați, grupați în pachete cubice (proba 1), coci Gram + , nesporulați, grupați în tetrade și bacili Gram + , grupați în lanțuri, sporulați, cu spori centrali, nedeformanți.

Pentru tratamentele de decontaminare au fost selectate doar probele (1-3) care prezentau contaminare microbiană (bacteriană și fungică). Rezultatele testării eficienței tratamentului în plasmă au arătat că încă de la prima durată de decontaminare microbiană a fost totală.

În vederea aprecierii gradului de contaminare fungică a suporturilor supuse analizei, au fost utilizate *tehnica amprentării și tehnica spălării*. Cele două metode au oferit informații complementare privind gradul de încărcare fungică a probelor. Au fost utilizate două eșantioane: eșantionul I și eșantionul II și în funcție de rezultatele obținute, au fost alese condițiile de tratare a probelor. În urma evaluării, a fost constatată o încărcătură fungică însemnată pentru primul eșantion de probe atât prin tehnica amprentării cât și prin tehnica spălării.

Evaluarea probelor tratate în plasmă din eșantionul I a evidențiat eficiența tratamentelor aplicate, astfel încât, probele analizate au fost lipsite de contaminare fungică. Atât prin tehnica amprentării, cât și prin cea a spălării, a fost observată decontaminarea completă a probelor tratate în atmosferă de N₂, pentru 5, 10 și 15 minute.

3.2.2 Impactul plasmă asupra indicilor fizico-mecanici

Tratamentele în plasmă s-au realizat în condițiile specificate anterior pentru evaluarea eficienței de decontaminare, dar la trei durate mai mici, dat fiind faptul că decontaminarea totală a fost atinsă încă după 5 minute, dar pe hârtie Model 3 (M3) obținută în laborator, cu înclieiere în mediu acid. Rezultatele din Tabelul 15 permit următoarele observații:

- Indicii de rezistență mecanică se reduc foarte mult la durate de 4 și 6 minute, în special pentru energia absorbită și duble îndoiri (în jur de 40%), dar la 8 minute influența este nesemnificativă.
- Conținutul de galben crește cu durata de tratament și pH-ul suprafeței scade, ceea ce indică transformări semnificative la nivel molecular, care nu se reflectă în valorile indicilor de rezistență.
- Unghiul de contact scade foarte mult față de martor, dar nu depinde de durata de tratament în plasmă.

Tabelul 14: Impactul duratei de tratament în plasmă asupra proprietăților fizico-mecanice

Durata, min	Alungire, %	TEA, J/m ²	Nr. de duble îndoiri	Unghiul de contact, CA ⁰	Conținutul de galben, %	pH-ul suprafeței
0	2.13	49.4	40	77.5	1.17	7.09
4	1.89	37.0	30	15.1	2.31	6.85
6	1.79	27.8	24	10.9	2.77	6.48
8	2.01	49.0	51	17.0	3.04	6.60

Concluzia este că aceste evoluții oarecum contradictorii ale indicilor de rezistență s-ar putea datora neuniformității plasmă. În consecință, testele de optimizare vor trebui reluate pentru un control mai eficient al condițiilor de tratament.

3.2.4 Tratamente combinate, decontaminare în plasmă și acoperiri cu formule nanocompozite (hârtie M3)

Setul de probe de hârtie pentru tratamente combinate a fost supus tratamentului în plasmă în condiții similare cu acelea utilizate la decontaminare și la durată de 5 minute. S-a ales această durată deoarece așa cum s-a demonstrat în testele precedente asigură decontaminarea totală.

Pentru a realiza o comparație mai bună a efectelor diferitor formule compozite, în cele testate în experimentele anterioare s-au ales numai formulele pe bază de DCh3, în diferite combinații cu NC și AKD. Probele de hârtie tratate în plasmă și acoperite cu aceste formule au fost analizate cu privire la proprietățile fizico-mecanice, prin comparație cu hârtia martor, înainte și după tratamentul în plasmă.

În figurile 12-13 sunt prezentate valorile alungirii și respectiv ale energiei absorbite la rupere ale probelor tratate în plasmă și acoperite cu formule nano-compozite, comparativ cu probele acoperite cu aceleași formule pe hârtia martor. De asemenea, fiecare grafic include valorile acestor indici pentru martor, înainte și după tratamentul în plasmă. Se constată că ambii indici au valori mult mai mari pentru probele acoperite după tratamentul în plasmă, deși aceștia scad după tratamentul în plasmă a hârtiei martor. Aceste evoluții sunt evidențiate și pentru rezistența la îndoiri repetate a hârtiei (Fig. 14) dar, creșterile acestui indice important pentru durabilitatea hârtiei sunt mult mai mari decât pentru TEA (ex: formula DCh3+NC)/(DCh3+AKD 0.4% conduce la valori ale nr. DI cu 50% mai mari decât în cazul probei fără tratament în plasmă, în timp ce TEA crește numai cu 25% pentru aceeași formulă).

Interesant este că spre deosebire de ceilalți indici de rezistență care scad pentru martor după tratamentul în plasmă, rezistența la îndoire crește puțin. Acest efect ar putea fi pus pe seama creșterii hidrofiliei și plasticității

hârtiei martor după tratamentul în plasmă (Fig. 15), care determină o migrare uniformă a polimerului în pori și realizarea de filme cu caracter hidrofob la suprafața fibrelor. Modificările hârtiei datorate tratamentului în plasmă favorizează și formarea legăturilor de hidrogen între fibre și polimer, care contribuie esențial la îmbunătățirea rezistenței structurii fibroase. Un rezultat foarte bun este și faptul că toate formulele compozite permit realizarea unei bariere față de apă, deși aceasta este redusă practic la zero după tratamentul în plasmă (Fig. 16).

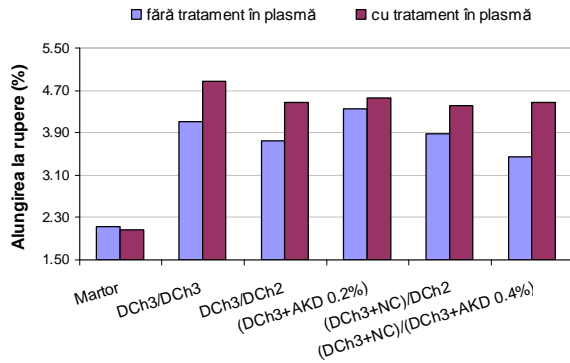


Figura 13: Alungirea la rupere a probelor de hârtie acoperite cu formule compozite, cu și fără tratament în plasmă a suportului (martor - M3)

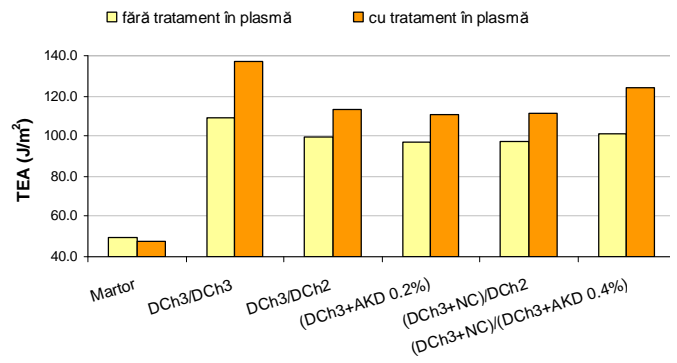


Figura 14: Energia absorbită (TEA) la rupere a probelor de hârtie acoperite cu formule compozite, cu și fără tratament în plasmă a suportului

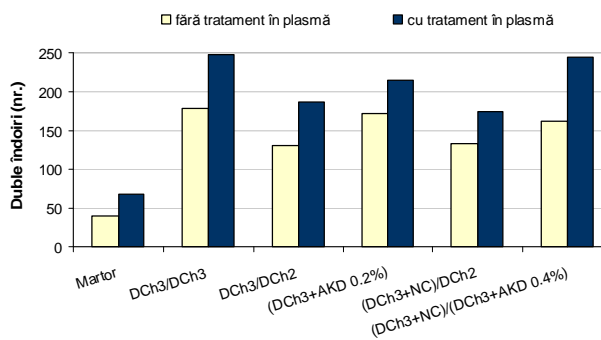


Figura 15: Numărul de duble îndoiri pentru probe de hârtie acoperite cu formule compozite, cu și fără tratament în plasmă a suportului

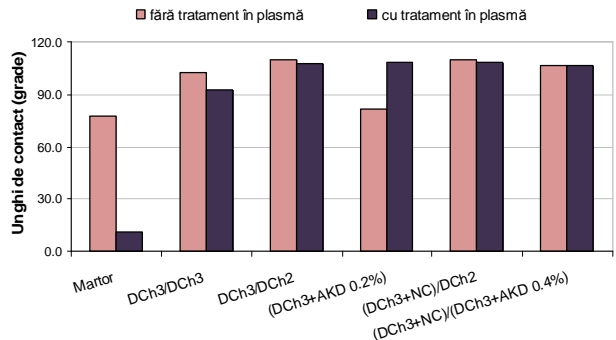


Figura 16: Unghiul de contact al probelor de hârtie acoperite cu formule compozite, cu și fără tratament în plasmă a suportului

3.2.5 Concluzii

Testarea diferitor formule nano-compozite pe hârtie martor a evidențiat clar că ambii aditivi evaluați, emulsia de încliere pe bază de alchil-dimercetene (AKD) și celuloza nanofibrilată (NC), oferă noi alternative de îmbunătățire a tratamentelor de conservare a hârtiei cu derivați de chitosan. Astfel, AKD poate substitui derivatul DCh2 în formule care asigură creșteri mult mai mari ale indicilor de rezistență (ex: DCh3/DCh3) dar care nu dezvoltă barieră la umiditate. Introducerea NC în formulele care conțin DCh2 ca agent cu caracter hidrofob poate complementa efectul de consolidare mai redus al acestui derivat în formule care necesită și barieră la fungi.

Partea a doua a studiului a combinat tratamentul în plasmă cu acoperiri nano-compozite, care au fost selectate în baza rezultatelor din etapa precedentă. S-a remarcat că tratamentul în plasmă mărește considerabil hidrofilia hârtiei, efect care produce o reducere importantă a indicilor de rezistență mecanică. Totodată, tratamentul în plasmă favorizează interacțiunile DCh cu fibrele celulozice și contribuie la creșterea considerabilă a potențialului de consolidare a acestora (ex. rezistența la îndoiri repetate crește cu până la 300%). Totodată, această creștere a hidrofiliei nu reduce deloc capacitatea derivatului DCh2 sau a AKD de a conferi caracter hidrofob suprafeței și de a realiza astfel o barieră eficientă față de interacțiunea cu apa și vaporii de apă.