

Rezumatul etapei a V-a / 2016

Obiectivele și realizările etapei

Obiectivele acestei etape au vizat extinderea funcționalității instalației de plasmă prin optimizarea funcțională a modului “afterglow”, completarea și definitivarea bazei de date și utilizarea acesteia pentru fundamentarea, elaborarea și validarea noii metode de conservare sustenabilă a patrimoniului cultural pe suport papetar.

Obiectivul A: **Extinderea funcționalității instalației de plasmă HF prin optimizarea modului “afterglow”**

Modulul de plasmă cu descărcare afterglow (AG), construit și testat în etapa 2015, a fost eficient pentru decontaminare, dar proprietățile de rezistență mecanică ale hârtiei au fost afectate mult. În etapa 2016, s-au reluat testele și s-a stabilit că eficiența redusă a modului afterglow se datorează descărcării neuniforme în zona afterglow și urmelor de oxigen din gazul de descărcare. În consecință, s-au efectuat completări și îmbunătățiri ale instalației: regulator de precizie a debitului de gaz, purificarea gazului, variator continuu de tensiune alternativă și redresor de frecvență. După aceste îmbunătățiri, testele au demonstrat eficiență de decontaminare de 100% a probelor de carte veche care prezentau contaminare intensă cu fungi și bacterii, la durate mici de tratament (5-7 min). Analizele probelor de hârtie model, înainte și după tratamente în plasmă AG nu au indicat modificări fizico-chimice semnificative în structura hârtiei, iar scăderea indicilor de rezistență a fost mai mică cu cca. 50% decât în cazul testelor din 2015. Astfel, s-a concluzionat că plasma afterglow oferă posibilitatea unui tratament mai blând decât plasma HF și este indicată pentru decontaminarea biologică a documentelor cu stare precară de conservare. O altă direcție de extindere a funcționalității instalației de plasmă a vizat dezacidificarea prin fixarea unor compuși alcalini (oxid de calciu/oxid de magneziu - CaO/MgO) în structura hârtiei. Introducerea agenților alcalini s-a realizat cu succes în ceea ce privește neutralizarea acidității, dar indicii de rezistență au scăzut cu 40-60%, datorită efectelor cumulate ale plasmelor și efectului abraziv al micro-particulelor de CaO/MgO.

Obiectivul B: **Realizarea bazei de date obținute în studiile experimentale derulate în proiect**

Dezvoltarea tehnicii de decontaminare în plasmă și a materialelor noi pe bază de derivați de chitosan și integrarea acestora într-o metodă nouă de conservare a implicat derularea unui număr mare de programe experimentale. Rezultatele acestor serii de experimente au fost sintetizate într-o bază de date, care a fost structurată pe 5 tipuri de suporturi papetare testate în cadrul proiectului: două tipuri de hârtii vechi (fără valoare de patrimoniu), hârtie de tipar obținută pe mașina de hârtie și două tipuri de hârtie obținute în laborator. Pentru fiecare tip de hârtie sunt indicate metodele de evaluare utilizate, tratamentele aplicate, precum și rezultatele obținute (Anexa 1-RST/2016). Baza de date este însoțită și de procedura de evaluare a eficienței tratamentelor de conservare, care descrie metodele și tehnicile de analiză utilizate, precum și tipul de informații furnizate.

Obiectivul C: **Elaborarea și validarea noii metode de conservare sustenabilă a patrimoniului documentar**

Metoda nouă de conservare s-a elaborat pe baza analizei rezultatelor din fiecare etapă de cercetare. Această analiză și metodologia de lucru, care include descrierea instalațiilor, materialelor noi de conservare și metoda de aplicare a acestora, sunt prezentate detaliat în Anexa 2 la RST/2016. În esență metoda nouă se bazează pe integrarea tehnicii de decontaminare biologică, în plasmă rece HF sau afterglow, cu aplicarea semiautomată la suprafața hârtiei a unor formule de acoperire pe bază de derivați de chitosan care asigură consolidarea, reînclieirea și protecția antimicrobiană. Pe lângă eficiența tehnologică, metoda reduce impactul de mediu prin eliminarea biocizilor și solvenților din tehnologia convențională și prin utilizarea derivaților de chitosan, solubili în apă la pH neutru care se aplică controlat și în condiții de siguranță pentru documente și utilizatori, fără generarea de deșeuri. Metoda dezvoltată a fost validată în condiții reale prin restaurarea a două cărți vechi: Carte de literatură franceză (CF) fără valoare de patrimoniu, tipărită 1926, Paris; Letopisețul Țerei Moldovei (CL), cu valoare patrimonială, din colecție particulară, tipărită 1894, București. Analizele distructive/nedistructive pe cartea CF și analizele minim-invazive/neinvazive pe CL au confirmat eficacitatea plasmelor HF ca tehnică de decontaminare biologică și a formulelor compozite pe bază de derivați de chitosan/oxid de CaO cu privire la consolidare, dezvoltarea de barieră la apă și atacul microbial, dezacidificare/crearea rezervei alcaline (Anexa 3a,b, RST/2016). Metoda este eficientă din punct de vedere economic, deoarece costurile estimate sunt la mai puțin de jumătate din costurile de conservare prin metoda convențională, ambele estimate pentru cartea CL.

Activități de diseminare și brevetare:

1. Întreținerea și dezvoltarea paginii de internet a proiectului - www.papthercon.ro;
2. Comunicări și postere la manifestări: internaționale - 5, saloane de invenție (4, 3 premii); naționale - 2;
3. Publicații: reviste ISI: 3 articole publicate; 1 articol acceptat și publicat online (va apărea nr.1 2017);
4. Dosar OSIM, nr. 131122 A0, publicat la data de 30.05.2016 (BOPI 5/2015)

Descrierea științifică și tehnică a etapei a V-a

Obiectivele etapei:

Extinderea funcționalității instalației de plasmă rece HF prin optimizarea funcțională a modului "afterglow" pentru tratamente de decontaminare și dezacidificare a documentelor pe suport papetar.

Realizarea bazei de date privind eficiența tratamentelor în plasmă (HF și afterglow) și ale materialelor noi de conservare pe bază de derivați de chitosan, atât în tratamente individuale, cât și în tratamente combinate.

Elaborarea și validarea în condiții reale a unei metode noi de conservare sustenabilă a patrimoniului cultural pe suport papetar care integrează tratamente de decontaminare-curățire în plasmă cu tratamente de conservare pe bază derivați de chitosan multifuncționali.

Conținutul raportului: Raportul prezintă sintetic modul de abordare și rezultatele studiilor de cercetare derulate în cadrul activităților prevăzute în *Planul de realizare - Etapa a V-a 2016*, și anume:

Activitatea V.1: Optimizarea instalației „afterglow” și evaluarea acesteia în tratamente combinate – pe hârtie model și pe hârtie martor, îmbătrânită natural

Activitatea V.2: Realizarea bazei de date privind efectele tratamentelor în plasmă (HF și afterglow) și ale acoperirilor cu polimeri asupra proprietăților hârtiei model și ale hârtiei îmbătrânită natural

Activitatea V.3: Definirea și descrierea noii metode de conservare sustenabilă a patrimoniului cultural pe suport papetar

Activitatea V.4: Validarea noii metodei prin aplicații la conservarea unor documente vechi pe suport papetar, fără valoare de patrimoniu

Activitatea V.5: Evaluarea tehnico-științifică a tehnicilor de tratament în plasmă și a materialelor noi de conservare cu privire la eficiența aplicațiilor în conservarea patrimoniului pe suport papetar

Activitatea V.6: Diseminarea rezultatelor

Activitatea V.7: Protejarea drepturilor de proprietate intelectuală

Activitatea V.1: Extinderea funcționalității instalației de plasmă rece HF

1.1 Plasma afterglow - eficiența de decontaminare și impactul asupra hârtiei

1.1.1 Optimizarea funcțională a modului de plasmă afterglow

În etapa IV/2015, s-a realizat un modul detașabil de obținere a plasmei "afterglow" ce se poate amplasa în interiorul vasului de reacție al instalației de plasmă HF (construită în etapa III/2014), prin înlocuirea modului cu electrozi plan paraleli. Instalația a fost testată cu privire la eficiența de decontaminare și efectele asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei, dar testele de decontaminare pe hârtie îmbătrânită natural au arătat că eliminarea completă a bacteriilor și fungilor se realizează la durate de 5-9 minute, condiții în care tratamentul a avut un impact negativ puternic asupra proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei.

În cursul acestei etape, s-au reluat testele de decontaminare în aceleași condiții, în scopul de a identifica cauzele acestor efecte negative asupra proprietăților hârtiei, care nu ar trebui să apără la tratamente în afara plasmei active. Aceste teste au arătat că descărcarea de plasmă RF cu efect afterglow, este neuniformă în zona luminescentă ceea ce conduce la o scădere a capacității de decontaminare biologică. În plus, gazul de descărcare (azot) prezintă urme de oxigen, care poate genera procese de foto-oxidare a celulozei sub acțiunea catalitică a radiațiilor UV prezente în zona de descărcare AG (Moisan et. al, 2014) și respectiv, poate conduce la reducerea proprietăților de rezistență a hârtiei.

Pentru a înlătura deficiențele menționate mai sus și a realiza o uniformizare a descărcării luminescente în zona afterglow, au fost aduse unele îmbunătățiri instalației, și anume: atașarea unui regulator de mare precizie a debitului de gaz, pentru a asigura un flux de gaz cât mai uniform; introducerea unei trape pentru purificarea gazului pe circuitul dintre butelia de gaz și reactor; atașarea la generatorul de frecvență înaltă a unui variator continuu de tensiune alternativă și a unui redresor, în vederea menținerii constante a frecvenței în timpul exploatarei; redresorul furnizează un curent continuu asigurând tensiunea de alimentare necesară descărcării.

Optimizarea descărcării s-a efectuat variind tensiunea plasmei în domeniul permis de tipul generatorului și geometria reactorului (dimensiunile clopotului, tipul electrozilor circulari coaxiali) și presiunea de lucru și luând imagini cu aspectul plasmei. În urma acestor teste de optimizare, s-au stabilit condițiile de lucru pentru obținerea unei descărcări uniforme a plasmei în zona afterglow.

1.1.2 Evaluarea plasmei afterglow (AG) în tratamente de decontaminare a hârtiei

Programul experimental (Fig.1.1): Evaluarea eficienței plasmei afterglow pentru tratamente de decontaminare biologică s-a realizat pe probe de hârtie din carte religioasă veche (H1) care a fost folosită și în etapele precedente de dezvoltare a tehnicii de decontaminare în plasmă; pe aceleași probe s-au realizat și analize fizico-chimice prin metode spectroscopice. Efectele asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei s-au evaluat pe hârtie de tipar M2, de asemenea utilizată în teste precedente, care a fost tratată în aceleași condiții și la aceleași durate ca probele de decontaminare.

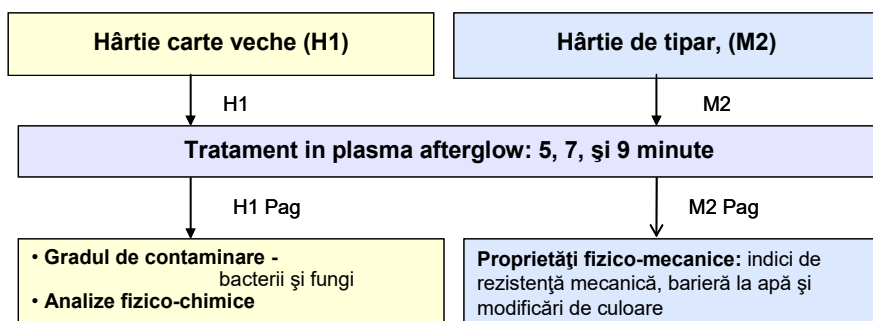


Figura 1.1: Programul experimental pentru evaluarea eficienței tratamentului în plasmă afterglow

Eficiența de decontaminare: În vederea aprecierii gradului de contaminare microbiană inițială au fost luate în lucru foi de hârtie dintr-o carte veche (H1) de pe care s-au prelevat probe din zone diferite (Fig.1.2) care prezentau presupuse urme de atac biologic. Contaminarea bacteriană și fungică a fost evidențiată la toate probele luate în studiu. Culturile bacteriene s-au dezvoltat, în special, la probele prelevate din petele maronii de la marginea paginii. Coloniile bacteriene s-au prezentat un aspect rugos, cu margini neregulate (proba 3), lobate (proba 4) sau zimțate (probele 1 și 2). Din punct de vedere tinctorial și morfologic au fost identificații bacili Gram-pozitivi în majoritatea probelor, sau nesporulați (proba 4), izolați sau grupați în lanțuri. Probele analizate au prezentat contaminare fungică sub forma unor colonii mici de ciuperci anamorfice pe care era suprapusă o colonie de zigomicete (identificată - *Rhizopus stolonifer*) cu un ritm de creștere accelerat.

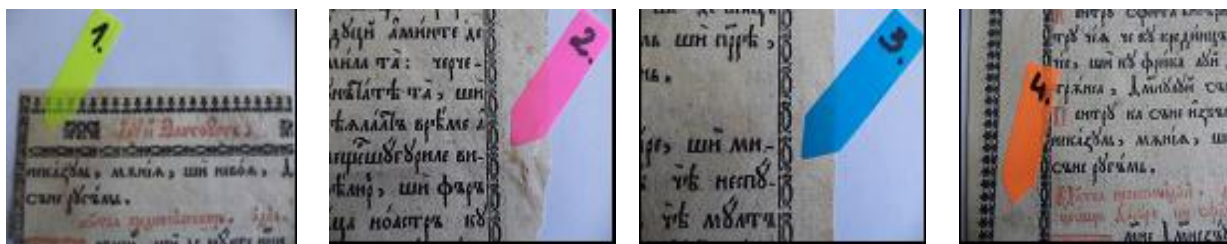


Figura 1.2: Zonele de prelevare a probelor pentru evaluarea gradului de contaminare biologică (H1)

Tabelul 1.1: Gradul de contaminare microbiană a probelor de hârtie H1, înainte și după tratament în plasmă HG

Probe H1 analizate (Fig.1.2)	Contaminare microbiană inițială		Contaminare bacteriană, după tratament în plasmă AG		Contaminare fungică, după tratament în plasmă AG	
	Bacterii	Fungi	5 min.	7 min.	5 min.	7 min.
1	+++	+++	-	-	-	-
2	+++	+++	-	-	-	-
3	+--	+++	-	-	-	-
4	++-	+++	-	-	-	-

Legendă: +++ dezvoltare foarte bună a culturii; ++- dezvoltare moderată; +-- dezvoltare slabă; - absența dezvoltării

Efectele plasmei AG asupra proprietăților fizico-chimice: Probele de carte religioasă (CR) tratate în plasmă AG la durate de 5 și 9 minute au fost investigate prin spectroscopie FT-IR ATR și microscopie electronică de baleiaj (SEM). În Figura 1.3.a, spectrul FTIR pentru probele tratate 5 min în plasmă AG (CRag5) se suprapune practic cu spectrul pentru aceeași probă tratată 5 minute în plasmă HF (CRp5), care la rândul ei s-a suprapus peste spectrele probei netratată în plasmă. În Figura 1.3.b, diferențele între proba netipărită și cea tipărită, apare la nivelul benzii de absorbție de la 2900-2890 cm⁻¹ specifică grupărilor νCH, νCH₂, νCH₃, și ar putea să aparțină lanțurilor alifactice din uleiul care intră în compoziția cernelii. De asemenea, modificarea benzilor de absorbție din regiunea 3620-3790 cm⁻¹ pot fi atribuite prezenței unor pigmenti, din hârtie sau din cernelurile de tipar.

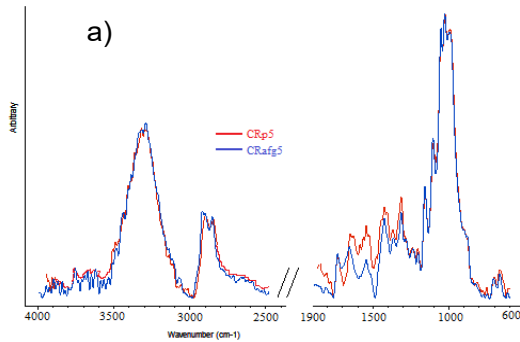


Figura 1.3.a: Spectre FTIR ale hârtiei din CR după tratare 5 min în plasmă AG (CRag5) și plasmă HF (CRp5).

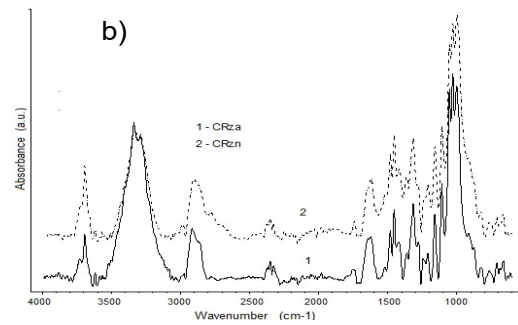


Figura 1.3.b: Spectre FTIR ale hârtiei din CR după tratare 5 min în plasmă AG, pe zona albă (CRza) și zona tipărită (zn)

Analiza spectrelor FTIR a arătat că tratamentele nu produc modificări structurale semnificative, deoarece tratamentele sunt superficiale, se petrec la nivel micrometric. Această concluzie a fost confirmată și de imaginile SEM care nu au arătat modificări semnificative ale suprafeței hârtiei, după diferite durate de tratament în plasmă AG. De asemenea, imaginile SEM au arătat că, spre deosebire de tratamentul în plasmă HF care produce ușoare modificări ale pigmentului din cerneala roșie, în plasma AG particulele de pigment roșu au o distribuție uniformă atât pe suprafața fibrelor cât și în spațiul interfibrilar.

Efectele plasmei AG asupra proprietăților fizico-mecanice: Tratamentul în plasmă AG s-a efectuat pe hârtie model (M2), la durate de tratament de 5, 7 și 9 minute (Fig. 1.1). Epruvetele au fost condiționate 24 ore, la 23 °C și 50% RH (SR EN 20187 /1996) după care au fost testate cu privire la: energia absorbită la rupere (TEA), numărul de duble îndoiri (DI) și unghiul de contact (UC). Modificările cromatice ce pot fi provocate de tratamentul în plasmă au fost determinate pe probe preparate în laborator, utilizând cerneală roșie pe bază de cinabru depusă pe hârtia martor M2 și tratată în plasmă AG la aceleași durate. Modificările de culoare apărute după tratament au fost analizate cu dispozitivul portabil POCKETSPEC, care măsoară parametrii RGB, iar cu ajutorul programului EasyRGB s-au calculat parametrii tricromatici și diferența de culoare - $\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$. Rezultatele acestor analize, sintetizate în Tabelul 1.2 arată un impact relativ mic asupra indicilor de rezistență mecanică: TEA scade cu 4% la 5 min. și cu 7% la 9 min., iar numărul de duble îndoiri cu 9% și respectiv, 18%; aceste reduceri sunt mult mai mici comparativ cu rezultatele obținute pe instalația afterglow inițială (2015). Unghiul de contact scade cu peste 80%, ceea ce era de așteptat deoarece această scădere s-a înregistrat chiar la durate de tratament foarte mici, pentru ambele tipuri de plasmă (HF și AG). Pozitiv este faptul că cerneala roșie nu-și schimbă semnificativ culoarea.

Tabelul. 1.2: Efectele plasmei AG asupra indicilor de rezistență, a unghiului de contact și asupra culorii cernelii

Proba	Durata, min	TI, Nm/g	AI, %	TEA, J/m ²	DI, nr.	UC, °	ΔE
M2	-	24,1 ± 0,3	4,7 ± 0,1	71 ± 3	11 ± 1	89 ± 5	
M2-5	5	23,3 ± 0,5	4,5 ± 0,5	68 ± 9	10 ± 1	20 ± 4	1,56
M2-7	7	22,9 ± 0,4	4,3 ± 0,3	67 ± 7	9 ± 1	17 ± 9	1,47
M2-9	9	22,5 ± 1,1	4,1 ± 0,9	66 ± 19	9 ± 2	15 ± 4	1,72

Concluzii: Instalația de plasmă a fost completată cu o serie de echipamente care permit obținerea unei descărcări uniforme în zona afterglow prin menținerea constantă a frecvenței în timpul exploatării. Testele realizate pe hârtie veche (H1) și pe hârtie model (M2), în condițiile optime de descărcare afterglow, au arătat că:

Tratamentele de decontaminare pe o hârtie veche cu grad mare de infestare atât cu bacterii, cât și cu fungi, au eficiență 100%, la durate de tratament de 5-7 minute.

Analizele fizico-chimice (spectre FT-IR, SEM, EDAX) ale probelor de hârtie veche (H1) au arătat că expunerea în plasmă timp de 5 minute nu produce modificări semnificative în structura foii de hârtie și nici nu modifică cernelurile de tipar.

Analizele proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei de tipar model (M2), la durate de tratament de 5, 7, și 9 minute au evidențiat un impact cu aproximativ 50% mai mic asupra indicilor de rezistență mecanică, comparativ cu tratamentul în plasmă HF la aceleași durate de tratament.

1.2 Teste de dezacidificare a hârtiei prin tratamente în plasmă la presiune atmosferică

1.2.1 Partea experimentală

Procesul de dezacidificare a unor micro-eșantioane, prelevate dintr-o carte de literatură franceză (CF), datată 1926, a constat în: (1) tratament de decontaminare/activare a suprafeței în plasmă, într-o instalație de descărcare cu barieră dielectrică (DBD), la presiune atmosferică; (2) tratarea hârtiei cu oxid de magneziu (MgO spray) și soluție apoasă 1% de oxid de calciu (CaO), aplicate prin pulverizare; (3) uscare la temperatura camerei; (4) tratare finală în plasmă rece la presiune atmosferică cu scopul fixării particulelor de agent alcalin pe suprafața hârtiei. Condiții de lucru: puterea 200 W; frecvența 500 Hz, tensiunea 16 kV, la durate de 5, 10 și 15 minute. Probele tratate au fost investigate prin măsurarea pH-ului suprafeței hârtiei și pH-ul extractului apos, analiza proprietăților fizico-mecanice și prin microscopie electronică de baleiaj.

1.2.2 Efectele tratamentului asupra pH-ului hârtiei și a indicilor de rezistență

Modificările pH-lui și ale indicilor de rezistență mecanică sunt evidențiate în Tabelul 1.3. La proba de hârtie CF netratată și la probe CF tratate cu CaO sau MgO timp de 5 min, în plasmă de azot, s-a determinat pH-ul pe suprafața hârtiei în mai multe poziții și s-a constatat o variație a valorii pH-ului, ceea ce indică neuniformitatea distribuției agenților alcalini.

Tabelul 1.3: Efectele condițiilor de dezacidificare asupra indicilor de rezistență mecanică și pH-ului

Proba	Durată plasmă, min	Tip oxid utilizat	Proprietăți fizico-mecanice				
			TI, Nm/g	ϵ_{fmax} , %	TEA, J/m ²	pH _{extract apos}	pH _{suprafata}
Martor	-	-	21 ± 1	0,8 ± 0,1	7,8 ± 1,2	4,43 ± 0,32	4,60 ± 0,31
Hârtie tratată în plasmă N ₂	5	CaO	12 ± 1	0,5 ± 0,1	2,8 ± 0,6	7,98 ± 0,03	7,17 ± 0,35
	10		12 ± 1	0,6 ± 0,1	3,1 ± 0,6	7,98 ± 0,0	6,56 ± 0,08
	15		10 ± 1	0,5 ± 0,1	2,1 ± 0,3	7,10 ± 0,0	6,48 ± 0,09
	5	MgO	12 ± 1	0,5 ± 0,1	2,6 ± 0,6	7,58 ± 0,01	7,89 ± 0,17
	10		12 ± 2	0,4 ± 0,1	2,2 ± 0,7	7,64 ± 0,0	7,82 ± 0,13
	15		11 ± 2	0,5 ± 0,1	2,4 ± 0,8	7,60 ± 0,0	7,64 ± 0,27

La durate de tratament mai mari, 10-15 min, plasma produce mai mulți centri activi la suprafața hârtiei, care pot fixa moleculele de CaO / MgO, conducând la o creștere a masei de agent alcalin reținută pe suprafața hârtiei. Rezultatele arată că valorile pH-ului, atât la suprafața cât și în masa hârtiei, cresc indiferent de durata de tratament în plasmă, dar indicii de rezistență se reduc drastic (cu 60% - 70%). Imaginile SEM au evidențiat distribuția neuniformă a particulelor de oxizi pe suprafața fibrelor și în spațiile interfibrilare. Compoziția elementală pe suprafața hârtiei determinată prin microanaliza EDX, în procente de masă (Wt%) arată creșterea conținutul de Ca de la 0,14% la 0,68% și a procentului de Mg de la 0,05% la 0,48% pentru proba CF-Ca și respectiv pentru CF-Mg, în cazul probelor tratate 5 min în plasmă DBD.

Concluzia acestor teste este că dezacidificarea prin activarea suprafeței hârtiei cu caracter acid în plasma DBD și tratarea cu compuși alcalini conduce la neutralizarea acidității, însă are un efect negativ asupra indicilor mecanici ai hârtiei. Scăderea indicilor de rezistență se datorează atât efectelor plasmă, cât și introducerii micro-particulelor de CaO/MgO cu caracter abraziv în structura hârtiei. Dar această metodă de dezacidificare poate fi îmbunătățită, în special cu privire la tipul de agenți alcalini și controlul mai precis al cantității reținute.

Activitatea V.2: Realizarea bazei de date privind tratamentele de decontaminare în plasmă și conservarea cu derivați de chitosan

Dezvoltarea tehnicii de decontaminare în plasmă și a materialelor noi pe bază de derivați de chitosan a implicat derularea unui număr mare de programe experimentale privind: eficiența de decontaminare a tratamentelor în plasmă și efectele asupra proprietăților hârtiei, pentru două instalații de tratament în plasmă rece HF (instalația existentă și instalația proiectată și construită în proiect în etapa/2014) și instalația de plasmă afterglow (construită în etapa/2015); sinteza derivaților de chitosan cu funcții specifice în conservarea hârtiei și testarea lor ca materiale de consolidare, reîncliere (hidrofobizare) și de protecție antibacteriană; evaluarea eficienței tratamentelor combinate - tratament în plasmă + derivați de chitosan, comparativ cu decontaminarea convențională + derivați de chitosan; evaluarea eficienței pe termen lung a tratamentelor combinate prin teste de îmbătrânire accelerată, utilizând diferite metode (tratamente - termic uscat, termic umed, și cu radiații UV). Rezultatele acestor serii de experimente au fost sintetizate într-o bază de date cu informații detaliate pentru fiecare tip de tratament și metodă de evaluare care constituie documentația pentru elaborarea noii metode de conservare și a procedurii de evaluare a eficienței tratamentelor aplicate.

2.1 Conținutul bazei de date

Baza de date cuprinde caracteristicile suporturilor papetare studiate, investigațiile și metodele de evaluare utilizate, precum și rezultatele obținute pentru fiecare suport papetar studiat privind efectele tratamentelor de decontaminare biologică (dezinfecție convențională, în plasmă rece HF și în plasmă afterglow) și ale materialelor de consolidare/conservare (derivați de celuloză, derivați de chitosan, formule compozite), precum și a tratamentelor combinate (decontaminare în plasmă și acoperiri cu derivați de chitosan sau formule nano-compozite) asupra proprietăților și rezistenței la îmbătrânire a diferite tipuri de suporturi papetare. Pe toată durata proiectului, fiecare partener a avut atribuții privind realizarea anumitor experimente și analize, care au fost stabilite prin *Protocolul de cercetare*, elaborat în prima etapă a proiectului. Următoarele categorii de date au fost furnizate de membrii consorțiului:

CO – UTIasi a realizat: seriile de experimente referitoare la sinteza și caracterizarea derivaților de chitosan, tratamentele cu derivați de chitosan (aplicarea manuală și cu aplicator semi-automat dezvoltat prin autodotare), și tratamente de îmbătrânire termică accelerată; analizele fizico-mecanice pentru toate seriile de probe tratate în plasmă, probe cu acoperiri de conservare, simple sau combinate și probele de la tratamentele de îmbătrânire accelerată; analizele fizico-mecanice au inclus indici de rezistență mecanică, proprietăți de barieră la apă și proprietăți optice; de asemenea, UTIasi a dezvoltat o metodă de dezacidificare și creare a unei rezerve alcaline în cazul documentelor cu pH acid, care a inclus tratamente speciale și analize de pH ale extractului apos.

P1 – ICMPP a realizat: testele de optimizare a tratamentului în plasmă rece HF, tratamente de îmbătrânire accelerată cu radiații UV; teste de dezacidificare prin tratamente cu CaO/MgO și tratament în plasmă DBD; analize fizico-chimice a unui număr de probe de hârtie din fiecare serie de experimente – probe hârtie înainte și după tratamente în plasmă, acoperiri cu derivați de chitosan, înainte și după tratamentele de îmbătrânire accelerată; analizele fizico-chimice au inclus spectre FTIR și microanaliză EDAX, spectroscopie electronică de baleiaj – SEM, microscopie de forță atomică AFM, difracția de raze X, și sorbția dinamică de vapori (DVS).

P2 - UAIC a realizat: tratamente de decontaminare convențională, tratamente de consolidare clasică cu derivați de celuloză și tratamente de îmbătrânire prin tratament termic umed; analize microbiologice (de identificare a fungilor și bacteriilor pe documente vechi și capacitatea de inhibare a bacteriilor și fungilor a acoperirilor cu diferite combinații de derivați de chitosan) pentru testele de decontaminare în plasmă, o parte din probele acoperite cu polimeri și cu tratamente combinate, probele supuse tratamentelor de îmbătrânire accelerată.

P3 - CMNM a realizat: tratamentele în plasmă HF pe noua instalație, proiectată și construită în cadrul proiectului, precum și tratamente de optimizare a plasmelor cu descărcare afterglow; analiza conținutului de galben și pH-lui la suprafața hârtiei pentru parte din probele cu tratamente în plasmă și pentru toate probele din cele trei serii de tratamente de îmbătrânire accelerată.

2.2 Structura bazei de date

Baza de date a fost structurată pe 5 tipuri de suporturi papetare, care sunt caracterizate pe scurt în Tabelul 2.1. Pentru studiile din cadrul proiectului s-au ales mai multe tipuri de hârtie, având în vedere că documentele din arhive și cărțile din biblioteci sunt tipărite/scrise pe o varietate mare de suporturi papetare, care au compoziție diferită și sunt obținute în condiții tehnologice de fabricare care s-au modificat de-a lungul timpului, odată cu

noile dezvoltări ce nu întotdeauna au fost benefice pentru permanența și durabilitatea hârtiei (Giovannini, 1995; Kojewskia 2010). În baza de date sunt prezentate în detaliu metodele de evaluare utilizate, tratamentele aplicate, precum și rezultatele obținute pentru fiecare tip de hârtie (Anexa 1 la RST/2016).

Tabelul 2.1: Suporturi papetare testate în cadrul proiectului PAPERCON

Tipuri de suporturi papetare/simbol	Caracterizarea generală
Hârtie de arhivă H1	Hârtie din carte bisericească tipărită în sec. al XIX-lea (~1884), fără valoare de patrimoniu, obținută manual din fibre textile, înclieiere cu gelatină, conținut de material de de umplere - 7,1% CaCO ₃ , tipărită alb-negru și roșu-negru.
Hârtie de arhivă H2	Hârtie din carte algebră tipărită în sec. al XIX-lea (~1870), fără valoare de patrimoniu, fabricată industrial din celuloză sulfat înălbătită din lemn, neînclieiată, conținut de cenușă 22,4%, tipărită cu cerneală roșu-negru.
Hârtie de laborator Model M1	Hârtie obținută în laborator cu compoziție exact cunoscută, simplă, din amestec de celuloză de foioase și rășinoase (F:R = 70:30, w:w), fără adaos de aditivi utilizați în mod curent în procesele de fabricare a hârtiei (materiale de umplere, de înclieiere, alți aditivi).
Hârtie de tipar Model M2	Hârtie de tipar, fabricată la COMCEH Călărași, România, în anul 1997, din celuloză înălbătită din lemn de rășinoase și foioase (30:70, w:w), cu adaos de aditivi (material de umplere caolin - 11,5%, aditiv de înclieiere - alkil-dimercetene-AKD, amidon cationic)
Hârtie de laborator Model M3	Hârtie obținută în laborator cu compoziție cunoscută, complexă, similară cu cea folosită industrial la fabricarea hârtiei de tipar: amestec de celuloză din lemn de rășinoase și foioase (30:70, w:w), adaos de material de umplere caolin (cenușă - 11,3%, w/w) și cu înclieiere în mediu acid în sistem clei de colofoniu/sulfat de aluminiu (1,5% / 4%, w/w).

2.3 Completarea bazei de date pentru teste de îmbătrânire accelerată cu radiații UV

Notă: Testele de îmbătrânire accelerată prin tratament cu radiații UV s-au reluat în această etapă, pentru că în etapa-2015, lampa UV specială s-a ars după prima serie de probe și nu a putut fi achiziționată în timp util.

2.3.1 Partea experimentală

Toate experimentele s-au realizat cu hârtie model (M3), obținută în laborator dintr-o compoziție similară cu cea folosită industrial la fabricarea hârtiei de tipar, înclieiată în mediu acid în sistem clei de colofoniu/sulfat de aluminiu (la fel ca majoritatea sortimentelor de hârtie fabricate în secolele 19-20). S-au pregătit 2 serii de probe cu tratamente combinate: decontaminare convențională (DC)/acoperiri cu polimeri și decontaminare în plasmă (DP)/acoperiri cu polimeri. Pentru fiecare serie de probe s-au aplicat următoarele formule de acoperire în două straturi succesive: 2 straturi de metilceluloză (MC/MC); carboximetil chitosan-CCh plus alchil chitosan-ACh (CCh/ACh); formula compozită cu CCh în primul strat și cu adaos de alchil-dimercetene -AKD în al doilea strat CCh/(CCh+AKD) și formulă compozită cu adaos de celuloză microfibrilată – CMF în primul strat (CCh+CMF)/ACh. Îmbătrânirea prin iradiere UV s-a efectuat printr-o metodă adaptată după standardul ASTM D 6789-02 (Arnold, 2003), într-o cameră de climă (Angelantoni Ind., model CH 250 E), în care epruvetele de hârtie au fost expuse la lumina artificială a unei lămpi UV (domeniul lungimii de undă λ de 200- 360 nm, cu intensitatea fluxului de 390 W/m²), la temperatură de 30°C și UR 10%, timp de expunere 96 h (48 h pe fiecare față).

2.3.2 Efectele tratamentului UV asupra proprietăților fizico-mecanice

Tabelul 2.2 sintetizează datele privind indicii de rezistență mecanică (energia absorbită la rupere prin tracțiune - TEA și numărul de duble îndoiri - DÎ), unghiului de contact (UC) și gradul de alb (GA) pentru seria de probe cu decontaminare convențională (DC) și respectiv, seria cu decontaminare în plasmă (DP). Pentru indicii de rezistență, s-a calculat și *gradul de retenție a rezistenței inițiale*, GR,% = (valoarea după tratamentul de îmbătrânire/valoarea inițială) x100.

Indicii de rezistență mecanică, și în special numărul de duble îndoiri, se modifică semnificativ în urma iradierii UV, atât pentru probele decontaminate convențional, cât și pentru cele decontaminate în plasmă. La decontaminarea convențională, gradul de retenție (GR) variază între 52% și 72% pentru TEA, și între 43% și 63% pentru DÎ. Valorile GR sunt mai mari pentru probele cu decontaminare în plasmă, în special pentru TEA.

Acoperirile cu cea mai bună stabilitate (marcate cu verde) sunt CCh/ACH pentru numărul de duble îndoiri și (CCh+CMF)/ACH pentru TEA. Rezultatele mai bune pentru acoperirile pe bază de derivat alchilat (ACH) în stratul exterior s-ar putea datora caracterului hidrofob, care creează o barieră la eliminarea apei din structura hârtiei sub acțiunea radiațiilor UV. În general, aceste rezultate sugerează modificări (structurale și chimice) ale peliculelor de protecție, dat fiind că îmbunătățirea substanțială a rezistenței la îndoire s-a realizat prin aplicarea formulelor de acoperire.

Tabelul 2.2: Efectele tratamentelor de iradiere UV asupra proprietăților fizico-mecanice (probe DC și DP)

Tipul de tratament de decontaminare/consolidare	TEA, J/m ²			Duble îndoiri			UC, °		GA, %	
	Inițial	ÎUV	GR, %	Inițial	ÎUV	GR, %	Inițial	ÎUV	Inițial	ÎUV
Decontaminare convențională:										
Martor (M)	32	30	88	22	17	77	105	54	80	79
Martor (DC)	40	29	73	22	12	55	85	70	80	79
DC - MC/MC	112	63	53	274	134	49	88	32	80	78
DC - CCh/ACH	104	66	63	242	138	57	116	39	80	78
DC - CCh/(CCh+AKD)	128	67	52	257	133	53	102	46	80	78
DC - (CCh+CMF)/ACH	98	71	72	192	82	43	115	35	80	78
Decontaminare în plasmă:										
Martor (M)	32	30	88	22	17	77	105	54	80	79
Martor (DP)	29	26	90	18	16	89	54	27	80	79
DP - MC/MC	96	81	84	272	130	48	87	73	80	78
DP - CCh/ACH	89	76	87	140	87	62	111	77	80	78
DP - CCh/(CCh+AKD)	126	98	78	223	121	54	107	84	80	77
DP - (CCh+CMF)/ACH	81	73	90	105	49	47	106	81	80	78

Unghiul de contact scade semnificativ în urma tratamentului UV pentru toate probele cu acoperiri de protecție. Scăderile sunt mult mai mari în cazul decontaminării convenționale, efect care se poate datora migrării mai pronunțate a soluțiilor de polimer în acest suport papetar și formarea unei pelicule mai subțiri la suprafața hârtiei, care apoi este degradată mai ușor de radiațiile UV. Cu toate acestea, *gradul de alb* nu se modifică semnificativ, ceea ce ar indica că modificările sunt mai mult în structura filmului de la suprafață și nu datorită unor reacții chimice de degradare.

2.3.3 Efectele tratamentului UV asupra proprietăților fizico-chimice

Caracterizarea prin spectroscopie FTIR-ATR a probelor, înainte și după tratament UV, a relevat unele schimbări din punct de vedere chimic și structural, atât la nivelul peliculelor de acoperire, cât și ale suportului papetar, evidențiate prin schimbarea entalpiei ΔH și energiei E_H , și de asemenea prin valorile rapoartelor A_{1370}/A_{2900} și A_{1430}/A_{900} , care sunt sensibile la schimbările de cristalinitate (Fig. 2.1), confirmate și prin *difracția de raze X*.

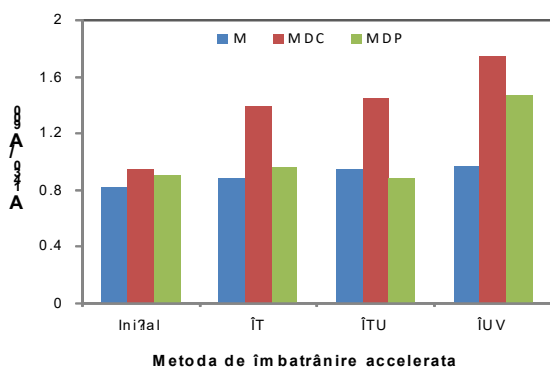


Figura 2.1: Raportul A_{1430}/A_{900} pentru probele martor (fără acoperiri cu polimeri), inițial și după tratamente de îmbătrânire

Se observă că probele cu decontaminare clasică (MDC) au valorile cele mai ridicate ale indicilor de cristalinitate, efect care ar putea fi explicat prin efectele cumulate ale tratamentelor de decontaminare/spălare/îmbătrânire, care conduc la îndepărtarea unor produși din zona amorfă. Tratamentul UV dă creșterea cea mai mare a cristalinității, ceea ce poate fi corelat cu impactul mai puternic asupra indicilor de rezistență mecanică.

Spectrele FTIR ale probelor martor (M, MDC și MDP) au evidențiat schimbări în sistemul legăturilor de hidrogen, și ale conținutului de grupe –OH care produc o rearanjare a rețelei legăturilor de hidrogen. În cazul acoperirilor cu CCh/ACh, spectrele FTIR au arătat o scădere a grupărilor OH (provenite din H-O-H, sau C-O-O-H) datorită unui proces de reticulare, care conduce la reducerea legăturilor de hidrogen, reflectate în valori mai scăzute ale raportului A_{OH}/A_{CH} , și a entalpiei ΔH . De asemenea, s-a observat o scădere a grupărilor C=O, deci a valorilor raportului $A_{C=O}/A_{CH}$, ceea ce indică o stabilitate a acestor filme.

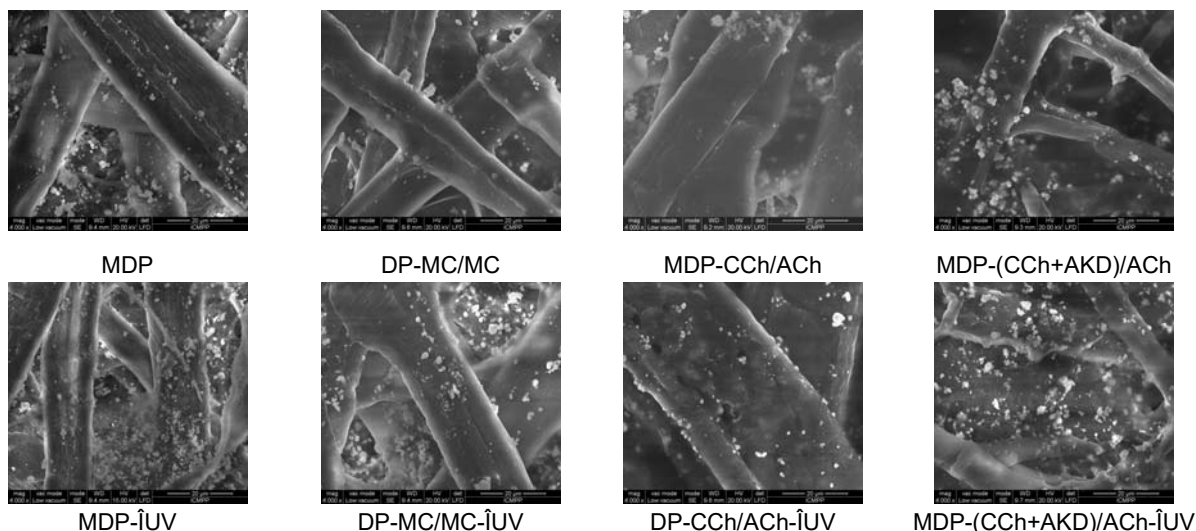


Figura 2.2: Imagini SEM (x4000) ale probelor cu DP, martor și cu acoperiri de protecție, înainte și după ÎUV.

Imaginile SEM ale probelor martor (fără acoperiri) au semnalat apariția de fisuri longitudinale și unele detașări ale peretelui celular al fibrelor, în urma tratamentelor de îmbătrânire UV (Fig. 2.2). Micrografiile probelor acoperite cu polimeri, înainte de iradiere UV, evidențiază că peliculele de polimer acoperă aproape complet fibrele de celuloză, cele mai uniforme acoperiri fiind pentru formula CCh/ACh. Dar, după îmbătrânire, se observă o ușoară corodare a suprafeței filmelor, care este mai pronunțată pentru filmele compozite, CCh/(CCh+AKD) și (CCh+CMF)/ACh, și a celor pe bază de metilceluloză (MC/MC). Modificările structurale ale acestor acoperiri s-ar putea datora neuniformității acoperirii rezultată din viscozitatea mai mare a soluțiilor de MC și a celor compozite, acestea corelându-se cu impactul tratamentului UV asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei.

2.3.4 Efectele tratamentului UV asupra proprietăților antimicrobiene

Efectele tratamentului de îmbătrânire cu radiații UV asupra capacității de inhibare microbiană a fost testată față de două specii de bacterii (*Bacillus sp.* și *Pseudomonas sp.*) și două specii de fungi (*Aspergillus niger* și *Penicillium notatum sp.*). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.3, comparativ cu tratamentul de îmbătrânire termică uscată, pentru *Bacillus sp.* și respectiv, *Aspergillus niger*, care au dat dezvoltări abundente pe probele martor cu decontaminare convențională, dar și dezvoltări moderate pe acoperirile cu derivați de chitosan, în timp ce dezvoltarea sporilor de *Pseudomonas sp.* și respectiv, *Penicillium notatum sp.* a fost inhibată total. Rezultatele în Tabelul 2.3 includ și datele pentru tratamentul de îmbătrânire termică uscată (ÎT) deoarece acest tratament nu a afectat capacitatea de inhibare inițială a acoperirilor cu derivați de chitosan sau acoperiri compozite, pe când tratamentul cu radiații UV reduce capacitatea de inhibare atât pentru bacterii, cât și pentru fungi, în special în cazul probelor cu decontaminare convențională - DC (marcate în tabel cu cărămiziu). În cazul probelor cu decontaminare în plasmă, eficiența de inhibare a acoperirilor care conțin alchil-chitosan (ACh) în stratul exterior nu este afectată de tratamentul cu radiații UV.

Efectele negative asupra proprietăților antimicrobiene ale acoperirilor cu derivați de chitosan în cazul decontaminării convenționale pot fi explicate prin: migrarea mai avansată a soluției de CCh în structura hârtiei datorită creșterii porozității în urma tratamentului DC; migrarea polimerului conduce la formarea unui film mai subțire la suprafață, care este mai sensibil la acțiunea radiațiilor UV. Modificările structurale ale filmului de polimer, chiar desprinderi ale acestuia, au fost evidențiate de imaginile SEM, și acestea facilitează contactul dintre microorganisme și suportul nutritiv reprezentat de fibrele celulozice. Astfel se explică și capacitatea de inhibare mai bună față de unele specii de bacterii/fungi care au spori cu morfologie filamentoasă și nu pătrund în porii hârtiei prin fisurile create de radiațiile UV în stratul de polimer.

Tabelul 2.3: Impactul îmbătrânirii UV (ÎUV) asupra dezvoltării microbiene, comparativ cu îmbătrânirea termică uscată (ÎT)

Tipul de tratament de decontaminare/ consolidare	Dezvoltarea culturilor bacteriene <i>Bacillus</i> sp.			Dezvoltarea culturilor fungice <i>Aspergillus niger</i>		
	Inițial	După ÎT	După ÎUV	Inițial	După ÎT	După ÎUV
Decontaminare convențională:						
Martor (M)	+++	n/a	n/a	+++	n/a	n/a
Martor (DC)	++-	n/a	n/a	+++	n/a	n/a
DC - MC/MC	++-	+++	++-	+++	---	++-
DC - CCh/ACh	---	---	+--	---	---	+--
DC - CCh/(CCh+AKD)	+--	-+-	+--	++-	---	+--
DC - (CCh+CMF)/ACh	---	---	+--	---	---	+--
Decontaminare în plasmă:						
Martor (M)	++-	n/a	n/a	+++	n/a	n/a
Martor (DP)	+--	n/a	n/a	++-	n/a	n/a
DP - MC/MC	++-	+--	+--	+--	+--	+--
DP - CCh/ACh	---	+--	---	---	---	---
DP - CCh/(CCh+AKD)	---	+--	+--	+--	---	---
DP - (CCh+CMF)/ACh	---	----	---	---	---	---

Legenda: +++ dezvoltare foarte buna; ++- dezvoltare bună; +-- dezvoltare slabă; +--- dezvoltare foarte slaba; ---: absența dezvoltării

2.3.5 Concluzii

În condițiile de iradiere UV din acest studiu, s-au identificat modificări minore ale proprietăților suportului papetar (fără acoperiri de protecție), dar acoperirile de protecție au prezentat deteriorări (fisuri și desprinderi de peliculă) care determină scăderi mari ale rezistenței la îndoire (GR < 50%) și ale gradului de încliere (unghiul de contact scade mult sub 100°).

Comparativ cu tratamentele termic-uscat / termic-umed, iradierea UV produce un impact mult mai mare asupra proprietăților fizico-mecanice, fizico-chimice și microbiologice. Schimbările proprietăților fizico-chimice, reflectate de spectrele FTIR, microanaliza EDAX și imaginile SEM oferă explicații credibile pentru efectele tratamentului UV asupra proprietăților fizico-mecanice și asupra activității antimicrobiene ale probelor tratate cu DCh.

Deși rezultatele sunt concludente, acestea trebuie să fie analizate cu o anumită rezervă deoarece în procesele de îmbătrânire naturală, radiațiile UV au un spectru mai larg de lungime de undă, cu efecte moderate și nu vin în contact direct cu suprafața hârtiei. În fapt, testele de îmbătrânire prin iradiere UV nu reproduc factori comuni proceselor de îmbătrânire naturală a hârtiei (în condiții naturale, intensitatea radiațiilor UV este neglijabilă comparativ cu tratamentul aplicat în acest studiu). Totuși, astfel de investigații sunt utile, deoarece pot fi utilizate pentru a compara stabilitatea în timp a diferitor tratamente de conservare.

Activitatea V.3: Definirea și descrierea noii metode de conservare sustenabilă a patrimoniului cultural pe suport papetar

3.1 Fundamentarea experimentală a noii metode de conservare

3.1.1 Sinteza studiilor de cercetare derulate, conform planului de realizare a proiectului

Proiectul PAPERCON propune o metodă integrată de conservare, care se bazează pe studiul fiecărui proces de conservare, precum și pe analiza interacțiunilor dintre diferite procese când sunt aplicate succesiv pe același tip de suport papetar. Elaborarea noii metode de conservare se bazează pe studii experimentale privind:

- Inovarea și dezvoltarea unei instalații de tratament în plasmă rece HF, ca metodă rapidă, minim-invazivă și ecologică pentru tratamente de decontaminare microbială și curățire a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar.

○ Dezvoltarea unor materiale noi de conservare pe bază de derivați de chitosan multifuncționali și unei metode de aplicare a acestora ca materiale sustenabile pentru consolidarea, reîncleierea și protecția antimicrobiană a hârtiei care constituie suportul unor documente de patrimoniu.

○ Investigarea eficienței pe termen lung a tratamentelor combinate de conservare, care combină decontaminarea în plasmă rece HF cu acoperiri multifuncționale pe bază de derivați de chitosan.

Plecând de la principiile generale de studiu în domeniul conservării patrimoniului cultural, în prima etapă a proiectului s-a elaborat o procedură generală pentru derularea cercetării și evaluarea rezultatelor (Figura 3.1). În esență, procedura include etapele principale ale proceselor de restaurare și un set de analize. Cercetările s-au efectuat pe diferite tipuri de hârtie (2 tipuri de hârtie îmbătrânită natural, 2 tipuri de hârtie obținute în laborator și o un sortiment comercial de hârtie de tipar) alese pentru a simula o gamă cât mai largă de factori endogeni (compoziție fibroasă, materiale de umplere și înclieiere, aditivi chimici, metodă de fabricație) care pot influența rezistența la îmbătrânire și răspunsul la tratamentele de conservare.

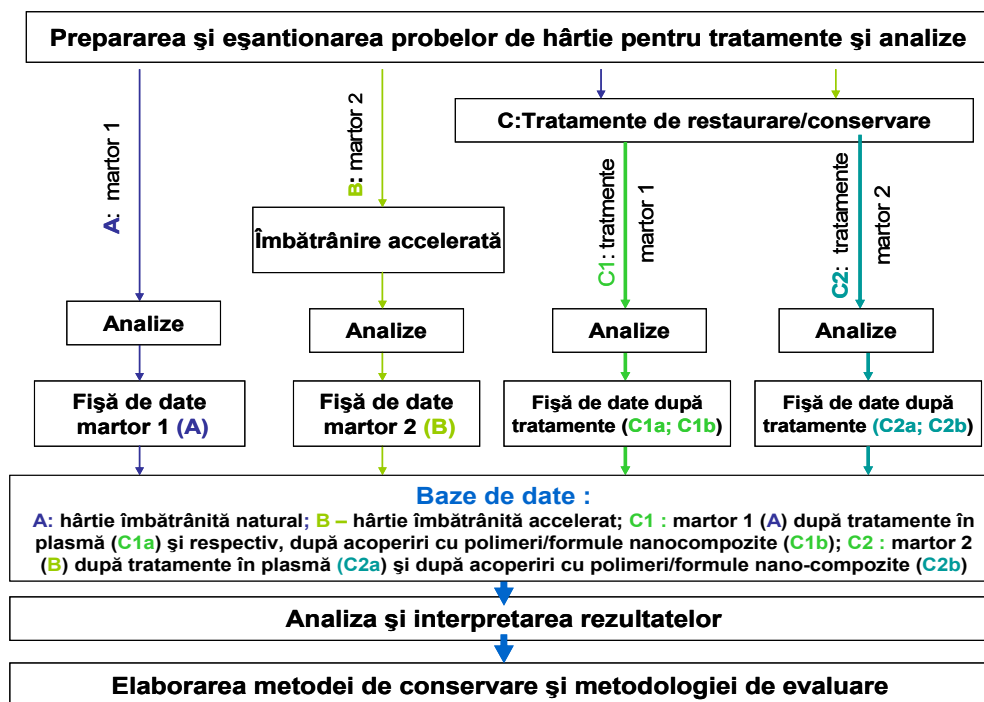


Figura 3.1. Procedura generală pentru derularea cercetărilor și evaluarea rezultatelor

Tratamentele de conservare aplicate în diferite etape ale cercetării au inclus: decontaminare-curățire uscată (DP) în plasmă rece HF și în plasmă afterglow, decontaminare convențională–curățire umedă (DC); tratamente de consolidare, reîncleiere și protecție antimicrobiană cu derivați de chitosan (DCh); tratamente de consolidare convențională cu metilceluloză (MC); tratamente combinate: decontaminare în plasmă + acoperiri cu DCh/formule compozite sau MC și respectiv, decontaminare convențională + DCh sau MC; de asemenea, tratamentele combinate au fost evaluate prin trei metode de îmbătrânire accelerată – tratament termic uscat, tratament termic umed și tratament cu radiații UV.

Setul de analize a inclus proprietăți fizico-chimice, proprietăți fizico-mecanice și proprietăți biologice și superficiale ale suporturilor papetare. Pe parcursul cercetării, evaluarea tuturor tratamentelor (decontaminare, consolidare și protecție, îmbătrânire accelerată) s-a realizat cu același set de metode și tehnici de analiză. Setul de analize și metodele aferente s-au stabilit pentru a furniza informații cât mai complete privind diagnosticul stării inițiale a probelor de hârtie luate în studiu și respectiv, pentru a permite identificarea și comparația modificărilor intervenite după fiecare tip de tratament.

Rezultatele acestor serii de experimente efectuate pe diferite suporturi papetare au fost sintetizate într-o bază de date cu informații detaliate pentru fiecare tip de tratament și metodă de evaluare (Anexa 1, RST/2016). Anexa 1 include și metodologia de evaluare a tratamentelor de conservare, cu accent pe descrierea metodelor și tehnicilor nedestructive și minim-invazive, care au fost utilizate pe parcursul cercetării. Pentru fiecare tehnică de analiză sunt exemplificate informațiile ce se pot obține și semnificația lor pentru tratamentele de conservare.

3.1.2 Metodă de dezacidificare/crearea rezervei alcalină în hârtie prin acoperiri pe bază de DCh

Procedeul de dezacidificare în plasmă, care a fost descris în capitolul 1.2 nu a condus la rezultate satisfăcătoare pentru integrarea acestuia în metoda nouă de conservare, deoarece pH-ul hârtiei nu a fost omogen în masă și la suprafața hârtiei, și tratamentul a avut impact negativ asupra proprietăților de rezistență mecanică.

Având în vedere cele de mai sus, s-a conceput o altă soluție de dezacidificare și crearea rezervei alcaline, care să poată fi integrată în noua metodă de conservare. Soluția se bazează pe capacitatea de complexare și dispersie ale derivatului de chitosan cu caracter amfoter (DChA), și care are și proprietăți bune de consolidare. Ideea de bază constă în introducerea unei soluții de hidroxid de calciu (lapte de var) în soluția de DChA aplicată în primul strat de acoperire a hârtiei. Studiul experimental s-a realizat pe aceeași hârtie utilizată în studiul de dezacidificare în plasmă (carte veche scrisă în limba franceză - CF), tipărită în anul 1929, cu pH acid (4,60 - la suprafață și 4,43 - extract apos la cald). Tratamentele de acoperire s-au realizat cu soluție în apă de DChA, în care s-a dozat lapte de var, astfel încât concentrația totală să fie 1% s.a.u. S-au preparat probe de hârtie acoperită cu soluție compozită cu diferite valori ale raportului CCh:CaO, respectiv de la zero până la 1:0,7 (w/w). Pentru fiecare probă s-a măsurat pH-ul extractului apos la cald. Rezultatele sunt prezentate în Figura 3.2.

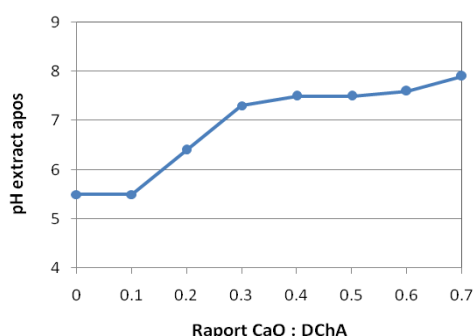


Figura 3.2: Variația pH-ului extrasului apos în funcție de adaosul de CaO în formula de acoperire cu DChA.

Concluzii:

- Acoperirea cu soluție de DChA (fără CaO) care are pH slab alcalin (~7,8) realizează o neutralizare parțială a acidității (pH-ul crește de la 4,4 la 5,5).
- Prin adăugarea CaO în formula de acoperire, pH-ul extractului apos crește de la 5,5 până la ~8,0, la raport CaO:DChA = 0,7 .
- Deoarece CaO este fixat total în structura hârtiei și la suprafață prin intermediul DChA, la raport 1:0,7 rezerva alcalină calculată este de cca. 1,5% CaCO₃.
- Rezerva alcalină poate fi crescută mai mult, deoarece testele de rezistență mecanică au arătat că CaO nu afectează eficiența de consolidare a DCh.

Concluzia generală a acestor teste este că metoda de complexare a CaO cu un derivat de chitosan amfoter este foarte eficientă pentru neutralizarea acidității și crearea unei rezerve alcaline, și îndeplinește criteriile impuse în conservarea hârtiei: • produsele utilizate nu trebuie să prezinte pericol nici pentru restauratori, nici pentru utilizatori; • produsele și procedeele utilizate trebuie să fie compatibile cu mediul înconjurător; • neutralizarea acizilor din hârtie trebuie să fie completă și durabilă; • rezerva alcalină trebuie să fie echivalentă cu încorporarea a cca. 2% CaCO₃; • repartizarea pH-ului și a rezervei alcaline trebuie să fie omogenă; • pH-ul hârtiei trebuie să fie cuprins între 7-8,5 (Cercle de la Librarie, 1995; Area and Cheradame, 2011).

3.2 Descrierea noii metode de conservare a documentelor pe suport de hârtie

Metoda nouă de conservare s-a elaborat pe baza analizei critice a rezultatelor din fiecare etapă de cercetare. Această analiză este prezentată detaliat în „Manual de conservare sustenabilă a documentelor pe suport papetar” (Anexa 2 la RST/2016). Manualul include următoarele capitole:

- Necesitatea conservării patrimoniului pe suport papetar
- Metode convenționale și tendințe în conservarea patrimoniului pe suport papetar
- Dezvoltarea unei metode integrate și sustenabilă de conservare a patrimoniului pe suport papetar
- Descrierea noii metode de conservare a documentelor pe suport papetar
- Validarea noii metodei de conservare, în condiții reale.

3.2.1 Etapele procesului de conservare a hârtiei prin noua metodă

Metoda nouă de conservare (Fig. 3.3) se bazează pe două etape de tratament care îndeplinesc simultan mai multe funcții în conservare:

- **Tratamentul în plasmă** poate realiza: decontaminarea biologică prin energia furnizată diferitor specii chimice active, specii moleculare sau atomice excitate și prin energia radiațiilor UV; curățirea suprafeței printr-un proces de ablație și corodare a suprafeței la scară nano-metrică (5-10 nm) prin care se îndepărtează impuritățile și unii

compuși formați în procesele de degradare. Metodologia de tratament în plasmă este descrisă în manual și propunerile de brevet (*Anexa 2 la RST/2016*; Ioanid *et al.* 2014). Condițiile de tratament în plasmă se stabilesc în funcție de gradul de contaminare și speciile de microorganisme identificate în urma examenului microbiologic, și pe baza consultării bazei de date (*Anexa 1 la RST/2016*) privind experimentele de decontaminare în plasmă rece HF și plasmă afterglow pentru câteva tipuri de hârtie îmbătrânită natural, care au prezentat diferite grade de contaminare cu bacterii și fungi.

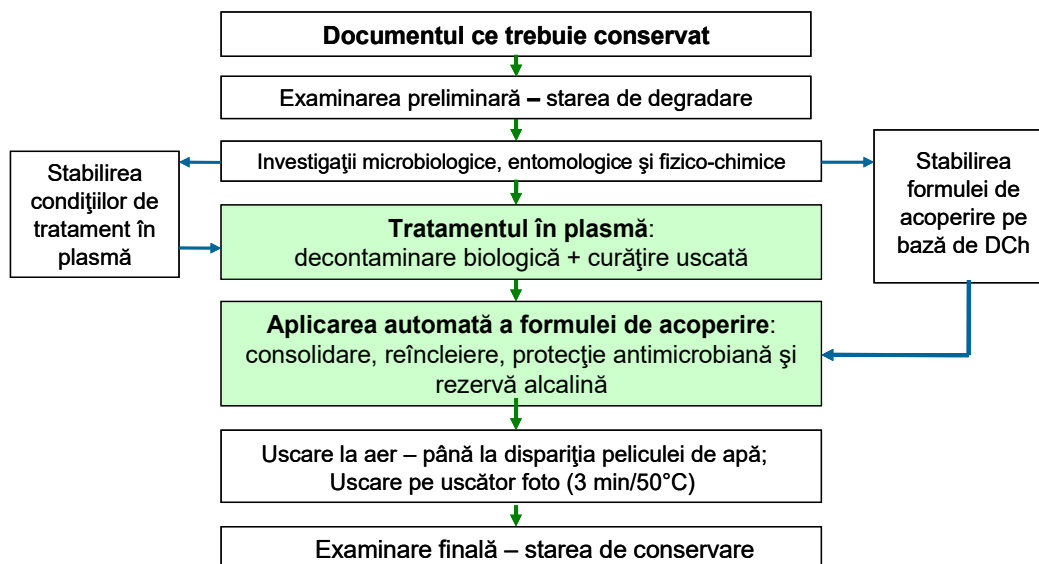


Figura 3.3: Schema procesului de conservare prin tratamente combinate – tratament în plasmă+ derivați de chitosan (DCh)

o **Tratamente cu formule compozite pe bază de derivați de chitosan** poate realiza (Bobu *et. al.*, 2016; Ciolacu *et. al.*, 2016): consolidarea structurii hârtiei - îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică importanți în conservare – rezistența la duble îndoiri, alungirea la rupere și lucrul mecanic absorbit la rupere prin tracțiune; stabilizarea hârtiei la acțiunea factorilor de degradare prin reîncliere - reducerea indicelui de absorbție a apei și creșterea unghiului de contact și prin dezacidificare/creare rezervă alcalină în cazul hârtiei cu pH acid; protecție la atacul microbial (inhibarea dezvoltării diferitor tipuri de bacterii și fungi); rezistență mai mare la îmbătrânire (eficiență de conservare pe termen lung). Stabilirea formulelor de acoperire se face în funcție de rezultatele investigațiilor microbiologice (tipul de microorganisme care produc contaminarea biologică) și fizico-chimice (starea de degradare, tipuri de cerneluri de tipar, gradul de încliere, gradul de alb, etc) asupra documentului ce trebuie conservat și respectiv, cerințele de conservare (mediul de expunere, frecvența de manipulare, etc.). Informații detaliate cu privire la eficacitatea derivaților de chitosan și a formulelor compozite în tratamente de conservare sunt prezentate în baza de date (*Anexa 1 la RST/2016*). Metoda de preparare și aplicare a derivaților de chitosan și a unor formule compozite (soluții apoase de derivați de chitosan cu adaos de celuloză microfibrilată sau nano-celuloză, agent de încliere pe bază de alchil-dimercetene, sau un agent alcalin precum CaO) este descrisă în manual și propunerea de brevet (*Anexa 2 / RST/2016*).

Activitatea V.4: Validarea noii metodei prin aplicații la conservarea unor documente vechi pe suport papetar, fără valoare de patrimoniu

4.1 Alegerea documentelor vechi pentru validarea metodei

Pentru validarea metodei de conservare propusă în cadrul proiectului PAPERCON, s-a avut în vedere găsirea a două documente cu aproximativ aceeași vechime, același tip de hârtie și cerneală de tipar, dar una din ele să fie fără valoare de patrimoniu. Motivul acestei alegeri a fost ca aplicând o procedură de tratament identică pe ambele documente (aceleași condiții de tratament în plasmă și aceeași formulă de acoperire cu derivați de chitosan), să se poată verifica eficiența tratamentelor stabilite și prin metode destructive pe cartea fără valoare de patrimoniu. Partenerii în proiect au căutat în arhive și biblioteci, și în final au găsit următoarele documente:



○ Carte fără valoare de patrimoniu, care provine din literatura franceză "**Les grands écrivains français**" - CF), tipărită la începutul secolului XX (Paris, 1926), care provine din arhiva Palatului Culturii din Iași (partener P3);



○ Carte cu valoare de patrimoniu din literatura română ("**Letopisețul Țerei Moldovei**" - CL), tipărită la sfârșitul secolului al XIX-lea (București, 1894), din biblioteca personală a unui membru din echipa partenerului P1.

Aceste două cărți corespund criteriului de selecție stabilit, deoarece: au vechime comparabilă (90 ani și respectiv, 122 ani); sunt obținute din hârtie fabricată industrial, cu înclieiere în sistem clei de colofoniu-sulfat de aluminiu (pH acid); ambele sunt tipărite cu cerneală neagră. Procedura de conservare și evaluare a parcurs aceleași etape pentru ambele cărți, exceptând faptul că în cazul cărții CF, fără valoare de patrimoniu, caracterizarea inițială și respectiv, după tratamentele de decontaminare/conservare, s-a făcut atât prin metode ne-invazive sau minim invazive (pH suprafață, proprietăți optice, unghi de contact, proprietăți fizico-chimice), cât și distructive (proprietăți fizico-mecanice, fizico-chimice sau microbiologice, pH-ul extractului apos), în timp ce cartea CL a fost caracterizată numai prin metode ne-invazive și minim invazive.

4.2. Etapele procesului de validare

Validarea procedurii de conservare pe cartea cu valoare de patrimoniu (CL) s-a făcut urmând metodologia clasică pentru restaurarea-conservarea obiectelor de patrimoniu, adaptată documentelor pe suport papetar și a inclus următoarea documentație: • Descrierea cărții; • Buletin de investigații biologice; • Buletin de investigații fizico-chimice; • Fișă analitică de evidență; • Fișă de conservare; • Restaurarea științifică a obiectului; • Fișă de restaurare; • Documentația foto. Aceeași metodologie s-a aplicat și în cazul cărții fără valoare de patrimoniu (CF), dar fără a realiza restaurarea propriu-zisă a cărții deoarece o parte din paginile cărții au fost folosite pentru realizarea de teste distructive, și în plus o parte din foile care au parcurs toate tratamentele de conservare se vor păstra pentru a evalua efectele tratamentelor după îmbătrânire naturală.

4.2.1 Evaluarea și caracterizarea inițială a documentelor

Caracterizarea inițială a documentelor s-a făcut prin: examinarea vizuală, investigații biologice, analiza proprietăților optice, proprietăților fizico-chimice prin metode ne-invazive sau minim invazive, iar în cazul cărții fără valoare de patrimoniu (CF), și prin proprietăți fizico-mecanice ce implică efecte distructive la prelevarea eşantioanelor pentru analize.

Cartea veche din literatura franceză (CF): Examenul vizual a relevat că în general paginile nu prezintă deteriorări severe, dar hârtia este îngălbenită și prezintă pete caracteristice biodegradării. În tabelul 4.1 sunt prezentate principale proprietăți determinate pe hârtia tipărită, ce includ și influența cernelii asupra proprietăților fizico-mecanice. Datele arată că hârtia din cartea CF prezintă contaminare fungică și bacteriană, are pH acid, este îngălbenită și fragilă, fapt ilustrat cel mai bine de numărul foarte mic de duble îndoiri.

Pentru caracterizarea hârtiei din punct de vedere fizico-chimic s-au utilizat următoarele metode: spectroscopia FT-IR ATR, microscopia de forță atomică AFM și microscopia electronică de baleiaj (SEM și EDX). Rezultatele sunt prezentate pe larg în documentația de restaurare a cărții CF (Anexa 3.a la RST/2016).

Tabelul 4.1: Proprietăți fizico-mecanice, optice și biologice inițiale ale hârtiei CF

Proprietăți de rezistență mecanică și fizico-chimice							Proprietăți optice		Proprietăți microbiologice		
TI, Nm/g	AI, %	TEA ₂ , J/m ²	DI (L)	DI (T)	UC°	pH extract	pH suprafață	GA, %	CG, %	Bacterii	Fungi
21±1	0,8±0,1	7,8± 1,2	2 ±0	1±0	110±3	4,4±0,3	4,6± 0,3	53±1	16,3±2	Zigomicete	<i>Penicillium</i>

Legenda: TI, indice de rezistență la tracțiune; AI, alungirea la rupere; TEA, lucrul mecanic absorbit la rupere; DI, numărul de duble îndoiri; L - longitudinal; T - transversal; UC - unghi de contact; GA - Gradul de alb; CG - Conținutul de galben

Cartea veche din literatura română (CL): Analiza inițială a fost realizată doar prin metode non-invasive, respectiv s-a caracterizat prin proprietăți fizico-chimice, optice, și microbiologice. Caracteristicile inițiale ale hârtiei CL sunt prezentate în Tabelul 4.2. La fel ca hârtia CF, și hârtia din cartea CL este o hârtie acidă (pH ≈ 5), îngălbenită (conținut mare de galben). Micro-eșantioane din carte au fost analizate preliminar prin spectroscopie FTIR-ATR și microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX). Analizele au fost efectuate atât în zona tipărită (zn - zona neagră), cât și în zona fără tipar (za - zona albă). *Spectrele FTIR-ATR* au evidențiat prezența benzilor de absorbție caracteristice materialelor de umplere de tip caolin, clei de colofoniu, prezența negrului de fum din cerneală. *Microanaliza EDX* a semnalat prezența Pb-lui și Hg-lui pe suprafața hârtiei, probabil din cerneala de tipar. Rezultatele sunt prezentate pe larg în documentația de restaurare a cărții CL ([Anexa 3b la RST/2016](#)).

Tabelul 4.2: Proprietăți fizice, optice și biologice inițiale ale hârtiei CL

Proprietăți fizico-chimice		Proprietăți optice		Proprietăți microbiologice	
Unghi de contact, °	pH _{suprafață}	Grad de alb, %	Conținut de galben, %	Bacterii	Fungi
116±2	5,25	47,8 ± 0,7	28,8 ± 2,0	Zigomicete	<i>Penicillium</i> sp.

4.2.2 Decontaminarea biologică și curățirea prin tratament în plasmă HF

Tratamentul de decontaminare biologică s-a realizat, pentru ambele documente, pe instalația de plasmă rece de înaltă frecvență (HF), proiectată și construită în cadrul proiectului. *Condițiile de tratament în plasmă* au fost stabilite avându-se în vedere contaminarea microbiologică inițială a celor două documente. Ambele documente au prezentat un atac moderat al zigomicetelor de tipul *Mucor* sp. și al speciilor de fungi de tip *Penicillium* sp. În urma consultării bazei de date privind decontaminarea plasmă HF ([Anexa 1, 2016](#)), s-au stabilit următoarele condiții pentru tratamentul în plasmă: plasmă rece HF, descărcare în atmosferă de N₂, frecvență - 1,2 MHz, presiunea de lucru - 5,5·10⁻¹ mbar, intensitatea câmpului electric - 30 V/cm. Ținând seama de gradul de contaminare a fiecărui document, durata tratamentului a fost diferită: pentru hârtia din cartea CF s-a ales o durată de 3 min pentru tot blocul de carte, pe când pentru hârtia din cartea CL, durata tratamentului a fost de 7 min pentru foile contaminate, iar pentru restul blocului de carte de 3 min. Metoda de lucru pentru utilizată este cea descrisă în manual ([Anexa 2 la RST/2016](#)).

Teste de viabilitate: În vederea evaluării eficienței tratamentului de decontaminare, după tratament s-au reluat procedurile de la investigațiile biologice și s-a urmărit dacă în zonele unde au fost identificate atacuri biologice mai există contaminare. Rezultatele testelor de viabilitate au demonstrat că tratamentul în plasmă HF (atmosferă de N₂, timp de 7 minute) s-a dovedit eficient atât din punct de vedere al efectului antibacterian, cât și antifungic.

4.2.3 Tratamentul de consolidare / conservare cu formule compozite pe bază de derivați de chitosan

Formulele de acoperire pentru consolidare au fost alese avându-se în vedere rezultatele obținute în urma testelor anterioare de consolidare și îmbătrânire accelerată a hârtiei martor M3, o hârtie de fabricație industrială, cu pH acid. Astfel, s-au ales formulele de acoperire care au oferit rezultatele cele mai bune în ceea ce privește gradul de retenție a indicilor de rezistență fizico-mecanică după îmbătrânire accelerată, a barierei la apă și a activității microbiene față de fungi/bacterii. În cazul hârtiei din cartea CF, fără valoare de patrimoniu, s-au selectat inițial două tipuri de formule de acoperire cu derivați de chitosan - (CCh/ACH) și (CCh/CCh+AKD), astfel încât să se stabilească cea mai bună soluție pentru documentul cu valoare de patrimoniu. În urma aplicării acestor două tipuri de formule de acoperire, pH-ul hârtiei CF a rămas acid (pH ≈ 5,4) pentru că soluțiile de DCh au pH neutru dar conținutul de alcalinitate este mic. De aceea, s-a recurs la aplicarea soluției de dezacidificare prezentată anterior, respectiv introducerea laptelui de var (CaO) în soluția de polimer pentru primul strat de acoperire, astfel încât să se realizeze neutralizarea acidității și crearea unei rezerve alcaline. Pentru consolidarea hârtiei din cartea CL, care este cu valoare patrimonială, din cele două tipuri de acoperiri testate la consolidarea cărții CF, s-a selectat doar o formula pe bază de derivat amfoter cu adaos de CaO în primul strat și, respectiv alchil-chitosan în stratul al doilea - (CCh+CaO)/ACH.

Tratamentele de consolidare-conservare s-au realizat cu aplicatorul semi-automat, descris în manual ([Anexa 2 la RST/2016](#)) prin aplicarea a două straturi de derivați de chitosan, pe ambele fețe ale hârtiei, astfel încât să se obțină acoperiri cu gramaj de 0,5±0,05 g/m²/față. După fiecare strat, foile de hârtie au fost ținute în mediu ambiant până la dispariția oglinzii de apă, și apoi s-au uscat pe un uscător fotografic timp de 3 min la 50°C.

Evaluarea tratamentului de consolidare s-a făcut prin analize minim-invasive și distructive în cazul hârtiei CF și doar prin analize ne-distructive în cazul hârtiei CL. Tabelul 4.3 prezintă proprietățile fizice, mecanice și optice ale hârtiei din cartea CF, după tratamente de dezinfectie, consolidare-dezacidificare și conservare.

Efectele tratamentelor asupra proprietăților hârtiei din cartea CF: În urma tratamentului de dezinfecție în plasmă, așa cum era de așteptat din rezultatele anterioare, rezistențele fizico-mecanice și unghiul de contact scad (Tabelul 4.3). Numărul de duble îndoiri practic se înjumătățește deoarece hârtia era deja fragilă. Prin consolidare cu derivați de chitosan - (CCh/ACh) și (CCh/CCh+AKD) - sunt "recuperate" pierderile de rezistență datorate plasmei, în final obținându-se o hârtie cu proprietăți mult îmbunătățite față de cea inițială. Totuși, aceste două formule nu neutralizează total aciditatea din hârtie, deși soluția de CCh are pH ≈ 8,0. Adaosul de CaO în primul strat, în raport CCh:CaO = 1:0,7 (w:w) crește valoarea pH-ului extractului apos și a pH-ului suprafeței la 7,5 – 7,8, realizând astfel nu numai neutralizarea acidității, dar și crearea unei rezerve alcaline în structura hârtiei, pe lângă îmbunătățirea celorlalte proprietăți fizico-mecanice și optice.

Tabelul 4.3: Proprietăți fizico-mecanice și optice ale hârtiei CF după dezinfecție/consolidare/conservare

Tipul de tratament	Proprietăți de rezistență mecanică				Proprietăți fizice			Proprietăți optice	
	AI, %	TEA, J/m ²	DI (L)	DI (T)	UC, °	pH _{extract}	pH _{supraf.}	GA, %	CG, %
Inițial	0,8±0,1	8 ±1,2	2 ±0	1±0	110±3	4,4±0,3	4,6±0,3	53±1	16 ±3
Plasmă (P)	0,7±0,1	6 ±1,3	1±0	1±1	61±9	4,3±0,4	5,6±0,1	55±1	15,5±2
P + (CCh/ACh)	1,3±0,1	17 ± 1,6	3 ±1	2±0	106±2	5,2±0,2	5,5±0,2	55±1	16±1
P + (CCh/CCh+AKD)	1,4±0,1	18 ±1,8	3 ±1	2±0	98±4	5,5±0,1	5,6±0,2	55±1	16±2
P + (CCh+CaO)/ACh	1,3±0,1	17 ±1,6	3 ±1	2±1	102±4	7,6±0,1	7,5±0,1	55±1	15±0,7
P+ (CCh+CaO)/CCh+AKD	1,5±0,1	20 ±1,1	3 ±1	2±0	93±3	7,8±0,1	7,7±0,2	55±2	16±2

Proprietățile fizico-chimice: Spectrele FTIR au prezentat modificări ușoare în urma tratamentelor de dezinfecție/conservare, cum ar fi formarea de noi legături de hidrogen inter- și intramoleculare între moleculele de celuloză și polimerii aplicați (DCh), demonstrate de creșterea valorii entalpiei legăturilor de hidrogen. Microscopia de forță atomică (AFM) a arătat că acoperirea cu filme compozite de DCh conduce la umplerea porilor de la suprafață și respectiv, creșterea netezimii suportului papetar. Microscopia electronică de baleiaj (SEM și EDAX) a arătat că acoperirea cu polimer produce netezirea suprafeței hârtiei, deoarece polimerul acoperă atât fibrele celulozice, cât și spațiile dintre ele cu o peliculă uniformă. Rezultatele analizelor fizico-chimice sunt prezentate detaliat în documentația de restaurare a cărții CF (Anexa 3a la RST/2016).

Efectele tratamentelor asupra proprietăților hârtiei din cartea CL: Proprietățile fizico-chimice ale hârtiei din cartea CL, cu valoare de patrimoniu și evaluarea tratamentelor de dezinfecție în plasmă HF și de consolidare-conservare cu formule compozite s-a realizat doar prin metode ne-distructive (Tabelul 4.4). În urma tratamentului în plasmă, are loc activarea suprafeței hârtiei prin scăderea unghiului de contact cu aprox. 50%, dar prin aplicarea formulei de acoperire pe bază de derivați de chitosan se reface înclieirea, în același timp cu menținerea proprietăților optice aproape neschimbate. Adăugarea în primul strat de acoperire a CaO, pe lângă efectul de dezacidificare și stabilizare (pH slab alcalin) contribuie la îmbunătățirea indiciilor optici.

Tabelul 4.4: Proprietăți fizice și optice ale hârtiei CL după dezinfecție/consolidare/conservare

Tip tratament	UC, °	GA, %	CG, %	pH _{suprafață}
Initial	116 ± 2	47,8 ± 0,7	28,8 ± 2,0	5,25
Plasma (N ₂ /7 min)	59 ± 4	46,7 ± 0,4	29,5 ± 1,1	5.10
P+ (CCh+CaO)/ACh	108 ± 2	47,2 ± 0,3	29,6 ± 0,9	7,38

4.2.4 Concluzii

Tratamentul în plasmă rece HF, în atmosferă de N₂, s-a dovedit eficient din punct de vedere al eliminării în totalitate a bacteriilor și a fungilor. De asemenea, tratamentul în plasmă a avut un efect de curățire a suprafeței, eliminând inclusiv materialul de înclieiere din porii de la suprafață, ceea ce a determinat activarea suprafeței și creșterea unghiului de contact (UC), efecte care conduc la o eficiență mai bună a materialelor de consolidare și conservare (Anexa 1 la RST/2016), și confirmate prin analize distructive în cazul cărții CF, fără valoare de patrimoniu.

Evaluarea prin metode ne-invazive și minim-invazive a tratamentelor de consolidare/dezacidificare/conservare aplicate ambelor documente, a evidențiat următoarele efecte benefice: netezirea suprafeței acoperită cu două straturi de polimer și distribuția uniformă a nano-particulelor din startul compozit (CCh+CaO) care se reflectă în creșterea pH-ului de suprafață și reducerea abaterii standard (de la $4,6 \pm 0,31\%$ la $7,42 \pm 0,17$); refacerea înclieirii, care se distruge prin tratamentul în plasmă, prin aplicarea unui strat exterior pe bază de alchil-chitosan ce asigură bariera la absorbția umidității, confirmată și de spectrele ATR-FTIR; creșterea ușoară a gradului de alb și reducerea valorii indicelui de galben.

Global, rezultatele au arătat că tratamentele de decontaminare și consolidare selectate în acest studiu au fost eficiente și adecvate celor două documente și au validat la scară reală metoda nouă de conservare a documentelor pe suport papetar.

Alte etape ale procesului de conservare: Cartea CL a urmat toate etapele procesului de restaurare conservare. Respectiv: refacerea blocului de carte și refacerea legăturii de carte. De asemenea, s-au realizat fotografiile de ansamblu și în detaliu care evidențiază elementele de morfologie ale obiectului, procesele de deteriorare a cărții și tratamentele de conservare și restaurare. Documentația completă a restaurării-conservării celor două documente este prevăzută în Anexa 3 la RST/2016.

Activitatea V.5: Evaluarea tehnicilor de tratament în plasmă și a materialelor noi pe bază de chitosan cu privire la eficiența aplicațiilor în conservarea hârtiei

5.1 Eficacitatea tehnologică și ecologică

Metoda nouă de conservare dezvoltată în proiectul PAPERCON se bazează pe următoarele inovații: construcția și optimizarea unei instalații de tratament în plasmă rece HF, cu modul detașabil pentru descărcare afterglow (Ioanid *et al*, 2014, Frunză *et al*, 2015); dezvoltarea unor materiale de consolidare și conservare multifuncționale pe bază de chitosan și a unei metode semiautomată de aplicare a acestora la suprafața hârtiei (Bobu *et al*, 2015); dezvoltarea unei metode de dezacidificare și crearea a rezervei alcaline în hârtie cu formule de acoperire cu derivați de chitosan și nano-particule de oxid de calciu. Metoda simplifică procesul de conservare convențională și îl face mai eficient și mai prietenos mediului înconjurător.

○ **Instalația de tratament în plasmă rece HF sau cu descărcare afterglow** realizează într-o singură fază decontaminarea biologică și curățirea uscată, în condiții de tratament ce pot fi adaptate gradului și tipului de contaminare, precum și stării fizico-structurale a obiectului papetar. Decontaminarea în plasmă are un impact pozitiv asupra procesului de conservare, deoarece:

- Permite ajustarea condițiilor de lucru (geometria reactorului, presiunea, puterea, frecvența, debitul și compoziția gazului) pentru a activa anumite mecanisme ce operează simultan în scopul adaptării tratamentului la cerințele de decontaminare ale documentului;
- Elimină compușii toxici și solvenții utilizați în faza de decontaminare și curățire a metodelor convenționale, care creează probleme de mediu severe pentru restauratori/utilizatori, dar și pentru document în unele cazuri (Bosch-Roig and Ranalli, 2014);
- Reduce numărul de echipamente necesare în laboratorul de conservare/restaurare, precum și cheltuielile de întreținere-exploatare a acestora;
- Reduce până aproape de zero volumul de deșeuri rezultate în aceste secvențe de tratament, care implică costuri de management datorită riscului pe care îl implică (Marcotte *et al*, 2013).
- Reduce timpul de lucru aferent în special pentru operația de curățire.

○ **Materialele de conservare pe bază de derivați de chitosan**, dezvoltate în proiect (chitosan alchilat - ACh, chitosan cuaternar - QCh, chitosan carboximetilat - CCh), reprezintă o alternativă sustenabilă la materialele curente de conservare (metilceluloză - MC, carboximetil celuloză - CMC) (Bobu *et al*, 2016; Ciolacu *et al*, 2016):

- Asigură consolidarea structurii și îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică, importanți în conservarea hârtiei; îmbunătățirea indicilor de rezistență este comparabilă cu cea dată de derivații de celuloză;
- Dezvoltă proprietăți de barieră la apă și reduc procesele de degradare datorată acțiunii umidității, spre deosebire de MC și CMC care au caracter hidrofil și măresc sensibilitatea la apă;
- Formează acoperiri cu proprietăți antimicrobiene, respectiv oferă acțiune protectivă la atacul microbian prin capacitatea de inhibare a fungilor și bacteriilor, spre deosebire de MC și CMC care favorizează dezvoltarea microbiană și efectele de degradare biologică;

- Oferă eficiență de conservare pe termen lung, respectiv rezistența la îmbătrânire prin acțiunea diferitor factori, este foarte bună; testele de îmbătrânire accelerată prin tratamente termic-uscat și termic umed au indicat un grad de retenție a indicilor de rezistență de peste 80% și schimbări nesemnificative ale proprietăților fizico-chimice.

- **Aparatul semiautomat și metoda de aplicare multistrat a materialelor de conservare** elimină neajunsurile metodelor tradiționale de aplicare manuală (ex: imposibilitatea controlului gramajului și uniformității stratului de acoperire și respectiv, lipsa predictibilității efectelor finale ale tratamentului, pierderi mari de material etc) prin:

- Controlul riguros al gramajului acoperirii (masa de polimer depus pe unitatea de suprafață, în g/m^2) și a uniformității distribuției acesteia la suprafața hârtiei;

- Adaptarea tratamentului de consolidare-conservare la cerințele obiectului de patrimoniu prin aplicarea multistrat a aceluiași tip de polimer sau a unei combinații de 2-3 polimeri, eliminând astfel migrarea unei cantități prea mari sau prea mici de polimer în hârtie;

- Creșterea eficienței de utilizare a materialelor de conservare (raportul efecte/consum specific) deoarece dozarea materialului se calculează exact pentru a realiza un anumit gramaj al acoperiri, și pierderile sunt nesemnificative (maximum 10%), comparativ aproape 100% la aplicarea prin pensulare/pulverizare;

- Durata foarte mică de contact (câteva secunde) între hârtie și soluția apoasă de polimer, comparativ cu 60-90 secunde la aplicarea manuală, care reduce efectele potențial negative ale interacțiunilor apă-hârtie;

- Utilizarea aplicatorului semiautomat pentru orice tip de material de consolidare/conservare sub formă de soluție în apă sau în alt tip de solvent.

- **Dezacidificarea/crearea rezervei alcaline printr-o formulă de acoperire compozită cu DCh:CaO** este o alternativă la procesele convenționale de dezacidificare a documentelor de patrimoniu deoarece:

- Elimină dezacidificarea și spălarea ca faze distincte în procesul de conservare, precum și echipamentele și timpul de lucru alocat acestor operații;

- Tratamentul îmbunătățește aspectul documentului și nu afectează proprietățile de rezistență, deoarece CaO este distribuit în porii hârtiei la scară nano și este bine fixat în filmul de polimer.

5.2. Eficiența economică a noii metode de conservare

5.2.1 Estimarea costurilor pentru construcția noii instalații de plasmă HF

Instalația de plasmă rece, construită în Etapa/2014 a proiectului, care a fost utilizată pentru tratamente de decontaminare și curățire în diferite serii de experimente, este alcătuită din următoarele subsansamble:

Generatorul de frecvență și tensiune variabilă care asigură o tensiune la ieșire până la 40 KV și o frecvență variabilă în domeniul 16 - 66 KHz.

Reactor de descărcare în plasmă - descărcarea se formează în incinta reactorului, între un electrod intern central și un electrod exterior din tablă de cupru, dublat de plasă metalică, legate la nul. Electrocul exterior poate fi și sub formă de sită din sârmă de cupru.

Suporturi metalice, special proiectate pentru susținerea documentului papetar (1 sau 2 foi de format A4) în poziție verticală și paralel cu electrodul central.

Calcul preliminar de construcție al celor trei subsansambluri a inclus piese, materiale și manoperă și a condus la următoarele rezultate: generatorul de frecvență – 8000 Lei; reactorul de descărcare în plasmă – 6700 Lei; suporturi metalice - 400 Lei; **Total = 15100 Lei**. Acest calcul se referă numai la costurile directe pentru construcția instalației, la care se vor adăuga alte costuri în eventualitatea comercializării. În comparație cu echipamentele utilizate în metoda convențională de decontaminare-curățire, costurile de achiziție pentru instalația în plasmă vor fi evident mai mari. Dar, costurile de exploatare sunt mult mai mari în tehnologia convențională.

În concluzie, se poate afirma că, în ciuda costurilor inițiale de investiție mai mari, tehnologia de decontaminare în plasmă rece HF este o alternativă atractivă la tehnologiile convenționale datorită costurilor operaționale mai mici, impactului de mediu redus și siguranței în exploatare.

5.2.2 Estimarea costurilor pentru tratamente de conservare: metoda convențională vs. metoda nouă dezvoltată în proiectul PAPERCON

Calcul estimativ pentru tratamentele de conservare convențională (decontaminare clasică / consolidare cu derivați de celuloză) și respectiv, pentru metoda nouă de conservare (decontaminare în plasmă / consolidare-protecție cu formule compozite pe bază de derivați de chitosan) s-a realizat luând ca bază raportul de restaurare a cărții de literatură română ("Letopisețul Țerei Modovei", notată CL), tipărită la sfârșitul sec. XVIII (București, 1894). Cartea conține 206 pagini, cu dimensiuni de 105 mm x 149 mm, având o suprafață de 0,0156 m²/pagina și o suprafață totală de 3,21m². Calculul estimativ s-a făcut pe suprafața totală a cărții. Pentru metoda convențională, s-au luat în calcul consumurile curente de materiale și manoperă pentru operațiile de decontaminare, dezacidificare și consolidare cu metilceluloză.

Tabelul 5.1: Calcul estimativ al costurilor pentru metoda de conservare convențională (cartea CL)

Operații efectuate	Costuri materiale / reactivi chimici					Costuri manoperă		
	Materiale	Cantitate	U.M.	Cost unitar Lei/UM	Cost total Lei	Nr. ore	Cost unitar* Lei/oră	Cost total Lei
Dezinfecție clasică / Deacidifiere apoasă	Tymol	0,003	Kg	213,00	0,64	48	16	768,00
	Alcool etilic	0,100	L	70,00	7,00			
	Oxid de calciu	0,100	Kg	100,00	10,00			
Restaurare bloc carte	Metilceluloză	0,020	Kg	480,00	9,60	200	16	3200,00
	Văl japonez	4	Coală	16,00	64,00			
	Hârtie filtru	1	Kg	30,88	30,88			
Restaurare legătură carte	Amidon	0,250	Kg	2,00	0,50	70	16	1120,00
	Clei oase	0,020	Kg	7,90	0,16			
Total cheltuieli materiale					122,78			
Total cheltuieli manoperă								5088,00
Alte cheltuieli (27,5%)**								1399,20
TOTAL								6609,98

Legendă: * Tarif mediu orar expert restaurare; ** Consumuri specifice: energie, combustibil.

Tabelul 5.2: Calcul estimativ al costurilor pentru metoda nouă de conservare (cartea CL)

Operații efectuate	Cheltuieli materiale / reactivi chimici					Cheltuieli manoperă		
	Materiale	Cantitate	U.M.	Cost Lei/UM	Cost total Lei	Nr. ore	Cost* Lei/oră	Cost total Lei
Decontaminare în plasmă	Butelie azot	1	L	5,20	5,20	48	16	768,00
Acoperiri cu coaterul semi-automat	Carboximetilchitosan	0,0023	Kg	371,00	0,85	40	16	640,00
	Alchilchitosan	0,0039	Kg	1520,00	5,93			
	Oxid de calciu	0,0005	Kg	100,00	0,05			
	Hârtie filtru	1	Kg	30,88	30,88			
Restaurare legătură carte	Amidon	0,250	Kg	2,00	0,50	70	16	1120,00
	Clei oase	0,020	Kg	7,90	0,16			
Total cheltuieli materiale					43,57			
Total cheltuieli manoperă								2528,00
Alte cheltuieli (27,5%)**								695,20
TOTAL								3266,77

Legendă: * Tarif mediu orar expert restaurare; ** Consumuri specifice: energie, combustibil.

Calculul estimativ pentru ambele metode de conservare s-a făcut luându-se în considerare prețul comercial al tuturor materialelor/chimicalelor utilizate, precum și tariful mediu orar al expertului restaurator. În cazul derivaților de chitosan (carboximetil-chitosan-CCh și alchil-chitosan-ACh) care au fost sintetizați în laborator, prețul s-a calculat pe Kg, ținând cont de prețul comercial mediu/Kg al chitosanului (\$10/Kg, respectiv 40 Lei/Kg) și al

tuturor chimicalelor utilizate în sintezele de laborator. Costurile directe au fost de 232 Lei/Kg pentru carboximetil-chitosan și de 952 Lei/Kg pentru alchil-chitosan, la care s-au adăugat cheltuieli indirecte de 60% și au rezultat 371Lei/Kg (~\$ 90) și respectiv 1520 Lei/Kg (~\$380/Kg). Calculele sunt destul de realiste deoarece în cazul CCh-lui există produse pe piață, la prețuri 70–140\$/Kg (Xi'an Lyphar Biotech Co Ltd., China). Tabelele 5.1 și 5.2 prezintă componentele costurilor pentru metoda convențională și respectiv, metoda nouă de conservare.

Concluzii:

Costurile pentru conservare, calculate pentru același document, au arătat că metoda nouă de conservare (tratament de decontaminare în plasmă HF plus tratamentul de dezacidificare/consolidare/protecție cu formule compozite pe bază de derivați de chitosan) are costuri cu peste 100% mai mici comparativ cu metoda convențională (decontaminare cu biocizi plus consolidare cu derivați de celuloză).

Reducerea la jumătate a costurilor se datorează în principal reducerii duratei de lucru la aplicarea materialelor de consolidare, respectiv costurile cu manopera. În plus, deși prețul unitar al derivaților de chitosan este mai mare decât al derivaților de celuloză, costurile cu materialele sunt mai mici deoarece consumul specific este mult mai mic datorită aplicării controlate a materialelor pe suprafața hârtiei cu aplicatorul semiautomat.

Bibliografie

- Anexa 1 la RST/2016. „Baza de date și Procedura de evaluare a tratamentelor de conservare a documentelor pe suport papetar”. Editori: Raluca Nicu și Georgeta Cazacu, format electronic.
- Anexa 2 la RST/2016. „Manul de restaurare sustenabilă a documentelor pe suport papetar”. Editor Elena Bobu, format electronic; Contribuții: Raluca Nicu, Georgeta Cazacu, Elena Ardelean, Dorina Rusu, format electronic.
- Anexa 3a,b la RST/2016. „Raport de validare a metodei de conservare sustenabilă a documentelor pe suport papetar: a. Cartea - Les grands ecrivains francais, 1926 Paris; b. Cartea– Letopiseșul Țerei Moldovei, 1894 București”. Editori: Elena Bobu, Raluca Nicu, Elena Ardelean, Marta Ursescu, format electronic.
- Area, M.C. and Cheradame, H. (2011). *BioResources* 6(4): 5307-5337.
- Arnold, R.B. (2003). ASTM's Paper Aging Research RepoRST <http://cool.conservation-us.org/byauth/arnold/astm-aging-research/index.html>, accesat 08-May-2015.
- Bobu, E., Nicu, R., Ciolacu, F., Obrocea, P., Malutan, T., Balan, T., Ardelean, E., and Puică, N. M. (2015). “Materiale multifuncționale pe bază de chitosan și procedura de aplicare a acestora în conservarea patrimoniului papetar,” Dosar OSIM No. 131122A0, Bucharest, Romania.
- Bobu, E., Nicu, R., Obrocea, P., Ardelean, E., Dunca, S., and Balaes, T. (2016). *Cellulose Chem. Technol.* 50(5-6): 689-699.
- Bosch-Roig, P., and Ranalli, G. (2014). *Front Microbiol.* 5: 155-163.
- Cercle de la Librairie, (1995). *La conservation: principes et realites*. Paris Edition du Cercle de la Librairie.
- Ciolacu, F., Nicu, R., Balan, T., and Bobu, E. (2016). *BioResources* 17(1) (sub tipar).
- Giovannini, A. (1995). "De Tutela Librorum: La Conservation Des Livres Et Documents D'archives", Ed. de l'Institut d'études sociales, Genève, p. 55-194
- Ioanid, E.G., Rusu, D., Vlad, A.M., and Totolin, M.I. (2014). Echipament multifuncțional pentru conservarea materialelor pe bază de hârtie, Dosar OSIM nr. A 00308/2014
- Ioanid, E.G., Tănase, C., Rusu, D., Vlad, A.M., Cazacu, G., Balaes, T., and Dunca, S. (2016). *Rev. Roum. Chim.* 1(6-7): 583-590.
- Ioanid, E.G., Rusu, D.E., Vlad, A.M., Dunca, S., Tănase, C., Frunza, V., Savin, G., Ursescu, M.C. (2016). *IEEE Transactions on Plasma Science* PP(99): 1-5.
- Łojewski, T., Miskowiec, P., Missori, M., Lubanska, A., and Łojewska, J. (2010). *Carbohydr. Polym.* 82(2): 370-375.
- Marcotte, S., Estel, L., Leboucher, S. and Minchin, S. (2013). *Journal of Cultural Heritage* 15: 68-72.
- Moisan, B., Moreau, P., Tabrizian M., and Yahia, L.H. (2001). *Int. J. Pharm.* 226: 1-21.