



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
Școala Doctorală a Facultății de Inginerie
Chimică și Protecția Mediului



***DERIVAȚI AI UNOR POLIMERI
NATURALI CU FUNCȚIE DE
CONSOLIDARE A CĂRȚILOR ȘI
DOCUMENTELOR PE SUPORT
GRAFIC***

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:
Prof. dr. ing. Sorin Ciovică

Doctorand:
Ing. Puiu Petrea

IAȘI – 2011

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI
RECTORATUL

Către

.....
.....

Vă facem cunoscut că în ziua de _____ la ora _____
în _____, va avea
loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**" DERIVAȚI AI UNOR POLIMERI NATURALI CU FUNCȚIE DE CONSOLIDARE A
CĂRȚILOR ȘI DOCUMENTELOR PE SUPORT GRAFIC"**

elaborată de domnul **PETREA PUIU VALERICĂ** în vederea conferirii titlului științific de
doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|-----------------------|
| - Prof. univ. dr. ing. IOAN MĂMĂLIGĂ
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | președinte |
| - Prof.univ.dr.ing. SORIN CIOVICĂ
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | conducător științific |
| - Prof.univ.dr.ing. TEODOR MALUȚAN
Universitatea Tehnică "Gheorghe .Asachi" din Iași | membru |
| - Prof.univ.dr.ing. NICOLETA MELINCIUC
Universitatea „A. I. CUZA”, IAȘI | membru |
| - Dr. ing. MARIA GEBĂ, C.S.I
Complexul Muzeal Național „Moldova”, IAȘI | membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica,
în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de
doctorat.



RECTOR,

Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”.

Proiectul „Burse Doctorale - O Investiție în Inteligență (BRAIN)”, POSDRU/6/1.5/S/9, ID 6681, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Îmbunătățirea formării viitorilor cercetători în cadrul ciclului 3 al învățământului superior - studiile universitare de doctorat - cu impact asupra creșterii atractivității și motivației pentru cariera în cercetare”.

Proiect finanțat în perioada 2008 - 2011.

Finanțare proiect: 14.424.856,15 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea “Vasile Alecsandri” din Bacău

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Carmen TEODOSIU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Gabriel LAZĂR



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI
PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
“GHEORGHE ASACHI”
DIN IAȘI

Mulțumiri

Aduc deosebite mulțumiri și exprim întreaga mea recunoștință d-lui Prof. Dr. Ing. Sorin Ciovică, pentru sprijinul și îndrumările valoroase ce mi le-a acordat în realizarea acestei teze de doctorat.

Sincere mulțumiri ICT și Național Archivni, Prague pentru oportunitatea oferită la studiul asupra procesului de îmbătrânire a suportului papetar consolidat. Mulțumesc Dr. Durovic Michal directorul Arhivei Naționale pentru toată încrederea pe care mi-a oferit-o, pentru sprijinul și ajutorul acordat pe durata mobilității.

Mulțumesc colaboratorilor de la Centrul de Cercetare și Conservare-Restaurare a Patrimoniului Cultural din cadrul Complexului Muzeal Național „Moldova Iași” și Centrului Mitropolitan de Cercetări T.A.B.O.R. Iași pentru sprijinul acordat pe durata elaborării tezei.

Profunde mulțumiri cadrelor didactice și colegilor din cadrul catedrei de „Polimeri Naturali și Sintetici” care au dat dovadă de un adevărat profesionalism.

Nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc tuturor profesorilor din cadrul facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului din Iași cu care am intrat în contact pe durata formării mele profesionale.

CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

CAPITOLUL 1	7
Stadiul actual al adezivilor folosiți în operația de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar	7
1.1. Introducere.....	7
1.2. Agenți de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar.....	9
1.2.1. Gume exudate.....	9
1.2.1.1. Guma arabică.....	10
1.2.1.2. Tragacant.....	11
1.2.1.3. Carrageenan.....	12
1.2.1.4. Funori.....	12
1.2.1.5. Gumă exudată din specia <i>Prunus</i>	13
1.2.2. Amidon și derivați obținere, proprietăți, utilizare.....	14
1.2.2.1. Amidon.....	14
1.2.2.2. Amidon modificat.....	16
1.2.3. Chitosanul, pullulanul obținere proprietăți utilizare.....	17
1.2.3.1. Chitosanul.....	17
1.2.3.2. Pullulan.....	18
1.2.4. Derivați de celuloză, obținere, proprietăți, utilizare.....	20
1.2.4.1. Eteri celulozici.....	20
1.2.4.1.1. Metil celuloză.....	21
1.2.4.1.2. Etil celuloză.....	23
1.2.4.1.3. Carboximetil celuloză.....	24
1.2.4.1.4. Hidroxialchil celuloză.....	25
1.2.4.1.5. Etilhidroxietil celuloză.....	28
1.2.4.2. Esteri celulozici.....	29
1.2.4.2.1. Nitratul de celuloză.....	30
1.2.4.2.2. Acetatul de celuloză.....	32
1.3. Agenți de consolidare pe bază de polipeptide.....	34
1.3.1. Gelatina și cleiul animal.....	34
1.3.2. Cleiul de pește.....	37
1.3.3. Albușul și gălbenușul de ou.....	37
1.3.4. Caseina.....	38
1.4. Concluzii.....	41
CAPITOLUL 2	43
Obiectivele studiului, materiale, metode și tehnici de analiză	43
2.1. Obiective.....	43
2.2. Materiale.....	44

2.2.1. Materiale suport.....	44
2.2.2. Adezivi agenți de consolidare utilizați.....	44
2.3. Metode de lucru și tehnici de caracterizare utilizate.....	44
2.3.1. Metode de caracterizare a agenților de consolidare utilizați.....	44
2.3.2. Tratamente de îmbătrânire accelerată a suportului consolidat cu diferiți adezivi agenți de consolidare.....	45
2.3.3. Metode de caracterizare a suportului papetar consolidat și supus tratamentului de îmbătrânire accelerată.....	46
CAPITOLUL 3.....	47
Obținerea și caracterizarea gumelor vegetale exudate din specia <i>Prunus</i>.....	47
3.1. Prepararea și purificarea gumelor vegetale exudate din specia <i>Prunus</i>	47
3.2. Caracterizarea FTIR a gumelor vegetale exudate din specia <i>Prunus</i>	48
3.3. Caracterizarea C ¹³ NMR a gumelor vegetale exudate de specia <i>Prunus</i> (P, C).....	50
3.4. Caracterizarea termogravimetrică a gumelor vegetale exudate din specia <i>Prunus</i>	52
3.5. Caracterizarea reologică a soluțiilor de gume exudate de prun și cireș.....	54
3.6. Testarea proprietăților adezive ale gumelor exudate.....	55
3.7. CONCLUZII.....	58
CAPITOLUL 4.....	59
Polimeri naturali modificați cu aplicații în restaurarea-conservarea documentelor pe suport papetar.....	59
4.1. Modificarea eterilor celulozici (CMC, MC) prin cianoetilare.....	59
4.2. Caracterizarea FTIR a produșilor modificați.....	60
4.3. Caracterizarea C ¹³ NMR a produșilor modificați (m-CMC, m-MC).....	62
4.4. Caracterizarea eterilor celulozici modificați.....	64
4.5. Testarea proprietăților adezive ale eterilor celulozici modificați.....	66
4.6. CONCLUZII.....	66
CAPITOLUL 5.....	67
Influența factorilor exogenii asupra cărților și documentelor pe suport papetar.....	67
5.1. Introducere.....	67
5.2. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire accelerată.....	74
5.2.1. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire termică.....	76
5.2.2. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire higrotermică.....	80
5.2.2.1. Îmbătrânire higrotermică conform ISO 5630-1.....	80
5.2.2.2. Îmbătrânire higrotermică conform ISO 5630/3-1986 (E).....	85
5.2.3. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire radiolitică.....	93
5.2.3.1. Influența îmbătrânirii la lumina zilei asupra modificărilor de culoare ale documentelor consolidate.....	93
5.2.3.2. Influența iradierii UV asupra modificărilor de culoare ale	

documentelor consolidate.....	96
5.3. Comportarea documentelor pe suport papetar consolidate sub acțiunea SO ₂	100
5.3.1. Influența tratamentului cu SO ₂ asupra proprietăților fizico-mecanice ale documentelor consolidate.....	101
5.3.2. Influența tratamentului cu SO ₂ asupra proprietăților optice ale documentelor consolidate.....	104
5.3.3. Influența tratamentului cu SO ₂ asupra pH-ului documentelor consolidate.....	106
5.4. CONCLUZII.....	107
CAPITOLUL 6.....	111
Testarea potențialului biologic activ al adezivilor utilizați în consolidarea suportului papetar.....	111
6.1. Introducere.....	111
6.2. Testarea rezistenței la atac microbial a suportului papetar consolidat.....	113
6.3. Testarea rezistenței la atac microbial a soluțiilor de adezivi.....	117
6.4. Influența adaosului de agenți antifungici în soluțiile de eteri celulozici asupra rezistenței la atac microbial.....	121
6.5. CONCLUZII.....	124
CAPITOLUL 7.....	126
Influența unor parametri ai procesului de consolidare asupra proprietăților suportului papetar.....	126
7.1. Influența cantității de adeziv asupra proprietăților fizico-mecanice a hârtiei consolidate.....	126
7.2. Influența presării după consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei.....	128
7.3. Influența temperaturii de consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice a hârtiei consolidate.....	131
7.4. Evaluarea reversibilității adezivilor utilizați pentru consolidarea hârtiei.....	138
7.5. CONCLUZII.....	141
CAPITOLUL 8.....	143
Concluzii generale.....	143
Lista lucrărilor realizate în perioada 2008-2011.....	149
Bibliografie generală.....	151

INTRODUCERE

Cartea veche manuscrisă sau tipărită, românească sau străină, este o componentă importantă a patrimoniului cultural național sau mondial care definește, alături de alte valori, spiritualitatea unei națiuni. Cu toată ofensiva digitalizării, hârtia rămâne un mijloc major de transmitere și un purtător al mesajului scris peste timp.

Hârtia are o structură complexă, fiind constituită din fibre celulozice și aditivi (agenți de încliere, materiale de umplere, coloranți etc.) care îi conferă proprietăți specifice domeniului de utilizare pentru care este destinată. Datorită materialelor organice din compoziția sa, instabile din punct de vedere chimic, hârtia este supusă unor modificări complexe. Acestea se pot manifesta spontan, sub acțiunea unor factori exteriori sau de natură internă, iar destrucțiunile pot fi *reale* (ireversibile) când se produce scindarea efectivă a catenelor macromoleculare sau pot lua adesea forme *potențiale*, fără scindarea lanțurilor celulozice, conferind sensibilitate sporită la acțiunea factorilor fizico – chimici [1].

Condițiile improprii de conservare, cumulate cu procese oxidative și hidrolitice produse în timpul îmbătrânirii determină modificarea proprietăților fizico-chimice și optice ale documentelor pe suport papetar până la degradare completă. În consecință, restaurarea-conservarea acestora prezintă importanță deosebită, implicând laboratoarele specializate din muzee, biblioteci și arhive.

Metodologia de restaurare este complexă, diferențiată pentru fiecare „caz“, funcție de diagnosticul oferit de investigațiile chimice, biologice și morfologice și implică mai multe operațiuni, impuse de starea obiectului respectiv. În cele mai frecvente cazuri sunt necesare: o curățire mecanică, desprăfuire, curățire umedă, completarea golurilor și -în final- o reincliere (consolidare) a foilor [2].

Condițiile în care se procesează fiecare din etapele restaurării depind și de prezența elementelor de scriere și de ornamentare existente pe suportul papetar.

Pentru consolidare sunt utilizați adezivi adecvați.

Adezivii sunt substanțe capabile să mențină legate două suporturi de natură identică sau diferită prin legături de suprafață. Rezistența adeziunii este dependentă de compatibilitatea adezivului cu aderentul (suportul) [3]. Diversificarea structurii documentelor papetare din arhive, biblioteci și muzee, a metodelor și mijloacelor de restaurare-conservare, performanțele solicitate în acest scop, precum și progresele realizate în chimia și tehnologia polimerilor impun astăzi și utilizarea unor materiale diferite de cele tradiționale [6]. Din acest motiv, alegerea unui adeziv sau a unui sistem de adezivi în încercarea de a optimiza proprietățile suportului papetar consolidat necesită cunoștințe interdisciplinare.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Conservarea bunurilor de patrimoniu cultural național pe suport papetar reprezintă un domeniu complex, legat de particularitățile structurale și fiabilitatea materialelor implicate, de analiza critică și cel mai adesea extrem de complexă a stării de conservare și de compatibilitatea între elementele componente ale documentelor papetare și tipul de intervenție specifică. Scopul principal al conservării-restaurării cărților și documentelor pe suport papetar constă în protejarea lor de factorii de degradare sau remedierea destrucțiilor pe care le-au suferit. Investigațiile în domeniu se concentrează pe aplicarea unor tehnologii eficiente de eliminare a acidității suportului papetar, de protecție față de biodegradare și de restabilire a proprietăților fizico-mecanice.

Utilizarea în acest scop a unor adezivi eficienți și compatibili cu hârtia și cu materialele de scriere (ornamentare) contribuie decisiv la creșterea durabilității cărților și documentelor pe suport papetar din patrimoniul cultural.

Alături de polimeri naturali cu funcții de consolidare a hârtiei și de fixare a pigmentilor în cerneluri și miniaturi (gume exudate, cleiuri animale) sunt folosiți intensiv unii eteri sau esteri celulozici (carboximetil- și metilceluloza, acetatul și nitratul de celuloză).

Cu puține excepții, aceștia nu micșorează hidrofilia suportului papetar, care rămîne vulnerabil la variațiile și la excesul de umiditate.

Un dezavantaj major al agenților de consolidare menționați constă în sensibilitatea la atacul fungic, frecvent în spațiile de depozitare: arhive, biblioteci și muzee. Folosirea unor polimeri sintetici în scopul menționat este în fază incipientă, datorită faptului că de obicei nu corespund unui principiu fundamental al restaurării: reversibilitatea.

Identificarea unor noi adezivi pentru consolidarea cărților și documentelor sau modificarea celor utilizați actualmente în scopul îmbunătățirii performanțelor rămâne un deziderat al cercetării. Pentru atingerea acestui obiectiv, studiile întreprinse la scară de laborator au vizat următoarele aspecte:

- **Evaluarea potențialului de utilizare a gumelor vegetale exudate din specia *Prunus* ca adezivi pentru consolidarea cărților și documentelor pe suport papetar, comparativ cu eterii celulozici aplicați în acest scop.**
- **Modificarea chimică a carboximetilcelulozei și metilcelulozei prin introducerea de grupe funcționale care să mărească rezistența polimerului la atac fungic.**
- **Investigarea comportării suportului papetar și a hârtiei consolidate cu eteri celulozici și gume exudate la îmbătrânire termică, higrotermică, radiolitică și evaluarea rezistenței la biodegradare.**
- **Optimizarea procesului de consolidare a hârtiei.**
- **Evaluarea reversibilității adezivilor utilizați pentru consolidarea cărților și documentelor pe suport papetar.**

STRUCTURA TEZEI DE DOCTORAT

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole, însumează 164 pagini și conține 159 figuri, 71 tabele și 214 referințe bibliografice.

În **CAPITOLUL 1** al tezei de doctorat: “**Adezivi utilizați în operația de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar**”, se efectuează un studiu de literatură bazat pe o informație exhaustivă (101 referințe bibliografice) privitoare la materialele folosite pentru refacerea integrității suportului papetar, operație impusă de starea de degradare a acestuia și de procesele anterioare de restaurare-conservare la care a fost supus. Sunt analizate sistematic tehnologiile de obținere a acestor adezivi, caracteristicile structurale, proprietățile fizico-chimice și aria de aplicare în restaurarea-conservarea cărții și a documentelor papetare.

CAPITOLUL 2 al tezei de doctorat: “**Obiectivele studiului, materiale, metode și tehnici de analiză**” definește principalele obiective ale tezei:

Studiul mecanismelor de degradare a suportului celulozic consolidat sub acțiunea factorilor higrotermici și radiolitici desfășurându-se în condițiile și limitările impuse de necesitatea protejării bunurilor culturale și istorice, utilizarea hârtiei model cu caracteristici stabilite și a unor sortimente de hârtie scris-tipar vechi, fără importanță documentară rămâne singura soluție acceptabilă pentru investigații.

Pentru realizarea integrală a obiectivelor stabilite au fost utilizate complementar metode instrumentale pentru caracterizare structurală (spectroscopie FTIR și C^{13} RMN, termogravimetrie), reologică (viscozimetrie, încercări fizico-mecanice) și a proprietăților optice.

Îmbătrânirea accelerată a hârtiei: termică, higrotermică, radiolitică și sub influența unor agenți poluanți destructivi, precum și testarea potențialului biologic activ al soluțiilor de adezivi și al hârtiei consolidate s-au realizat în conformitate cu standardele internaționale.

REZULTATE ORIGINALE

În **CAPITOLUL 3: “Obținerea și caracterizarea gumelor vegetale exudate din specia *Prunus*”** se abordează problematica obținerii și caracterizării gumelor vegetale exudate de prun și cireș.

3.1. Prepararea și purificarea gumelor vegetale exudate din specia *Prunus*

Gumele exudate din specia *Prunus domestica* (**prun**) și *Prunus avium* (**cireș**) au fost colectate dintr-o livadă particulară din zona de sud-est a regiunii Huși, uscate la temperatura camerei și mojarate.

Procesarea gumelor s-a efectuat conform schemei din figura 3.1.

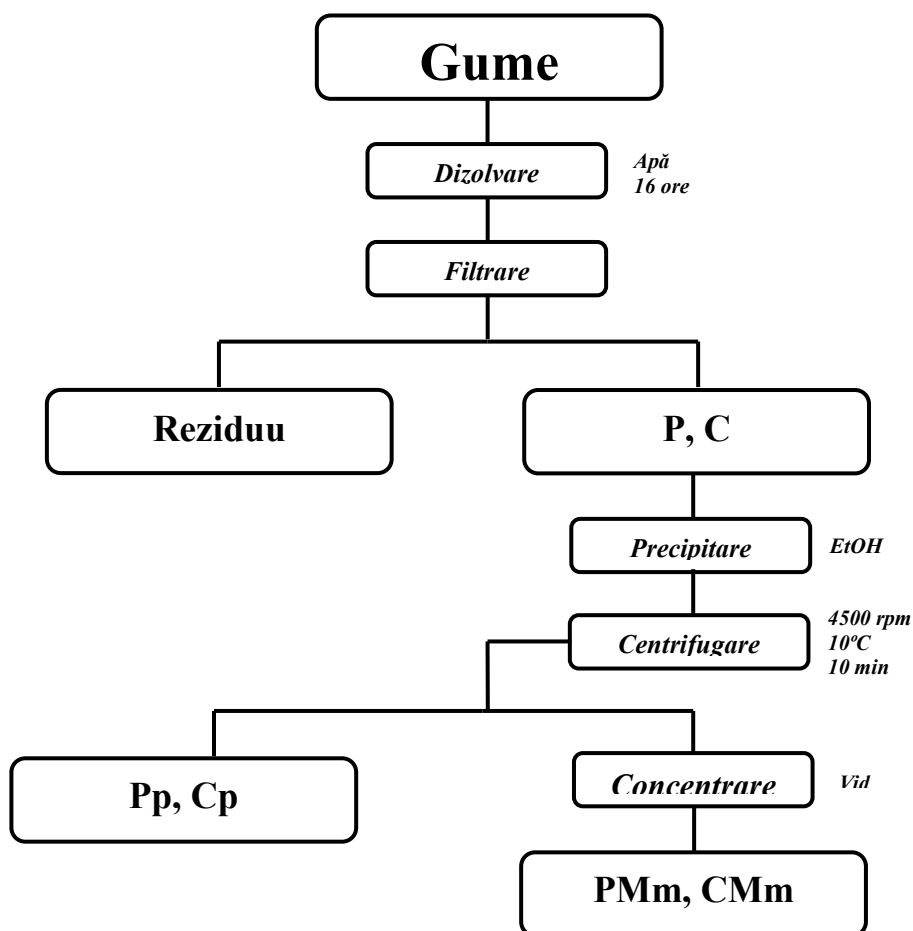


Figura 3.1 Schema de obținere și purificare a gumelor vegetale

Dupa dizolvare cu agitare mecanică timp de 16 h, soluțiile de gume au fost filtrate pentru îndepărtarea impurităților mecanice, obținându-se probele P și C la un randament de cca. 80%. O parte din soluții au fost fracționate prin precipitare etanolică (3:1, vol.), precipitatul obținut fiind

resolubilizat în apă (probele Pp și Cp) în proporție de 64% față de masa inițială, iar supernatantul - concentrat la vid, obținându-se fracțiile PMm și CMm (16% din masa inițială).

3.2. Caracterizarea FTIR a gumelor vegetale exudate din specia *Prunus*

Spectrele FTIR al gumei de prun și cireș au fost realizate cu ajutorul spectrometrului Digitilab FTS 2000 Fourier în pastilă de KBr. Spectrele obținute sunt prezentate în figurile 3.2 - 3.3.

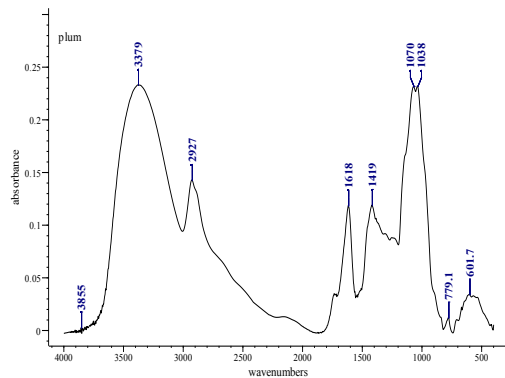


Figura 3.2. Spectrul FTIR al gumei exudate de prun (proba P)

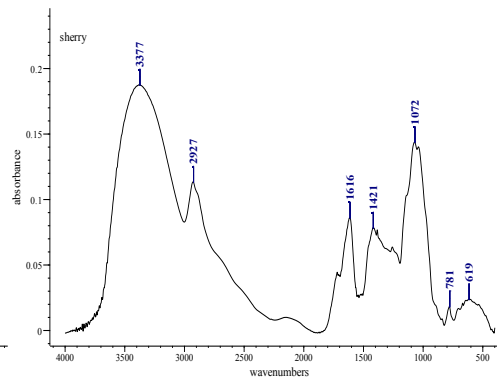


Figura 3.3. Spectrul FTIR al gumei exudate de cireș (proba C)

Analiza benzilor spectrale caracteristice evidențiază zonele specifice grupelor funcționale.

Analiza spectrelor FTIR ale gumelor exudate purificate evidențiază modificări față de probele P și C doar la nivelul intensității și lățimii benzilor spectrale, fără diferențe în natura grupelor funcționale. Practic în urma purificării e posibil să aibă loc doar o separare a produșilor având masă moleculară diferită.

3.3. Caracterizarea C^{13} NMR a gumelor vegetale exudate de specia *Prunus* (P, C)

Spectrele C^{13} NMR a gumei de prun și cireș sunt prezentate în figurile 3.8 și 3.9.

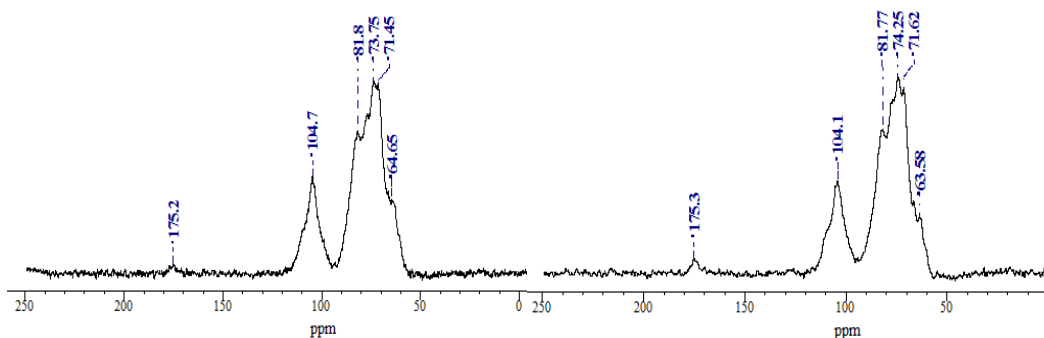


Figura 3.8. Spectrul C^{13} NMR al gumei exudate de prun

Figura 3.9. Spectrul C^{13} NMR al gumei exudate de cireș

Principalele picuri semnalate sunt în zona (60-70 ppm) C6, (70-81 ppm) C2, C3 și C5 cu semnale suprapuse (81-93ppm), C4, (102-108ppm) C1, carbon anomic, [7] și gruparea carboxilică (172-175 ppm) [8].

Conform literaturii de specialitate [9, 10], în zona 70 ppm prezintă rezonanță magnetică nucleară carbonul legat de un singur atom de oxigen, iar la 105 ppm - carbonul legat cu doi atomi de oxigen. În consecință, C3 din structura arabinanului este legat de un singur atom de oxigen, iar C1 din structura galactanului - de doi atomi de oxigen.

Rezonanța de la 175 ppm poate fi atribuită C6 din structura acidului glucuronic. În figurile 3.10 și 3.11 sunt prezentate structurile arabinanului și galactanului, componenți identificați cu ajutorul analizei C^{13} NMR în structura gumei exudate de prun și cireș [14]. Analiza C^{13} NMR evidențiază faptul că principalii componenți ai gumei exudate de prun și cireș sunt arabinanul, xilanul, galactanul și acidul glucuronic.

3.4. Caracterizarea termogravimetrică a gumelor vegetale exudate din specia *Prunus*

Analiza termogravimetrică a fost efectuată cu termogravimetrul Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTG cuplat cu spectrofotometrul FTIR pentru analiza gazelor rezultate în timpul procesului de degradare. În figurile 3.12 și 3.13 sunt prezentate curbele termogravimetrice TG și DTG ale gumei de prun (P) și cireș (C).

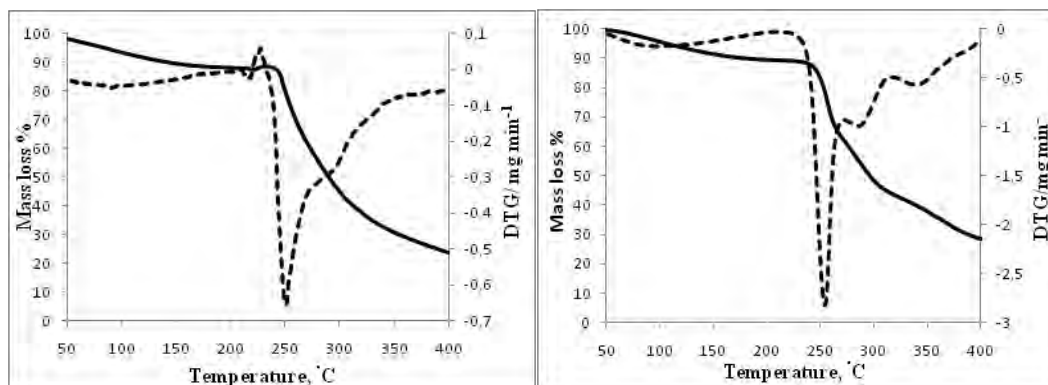


Figura 3.12. Curbele TG (-) și DTG (- - -) ale gumei de cireș

Figure 3.13. Curbele TG (-) și DTG (- - -) ale gumei de prun

Analiza procesului de descompunere termică a gumei de cireș evidențiază două zone distincte: în prima zonă are loc eliminarea apei (analiza fazei gazoase indică doar prezenta apei), procesul desfășurându-se în intervalul de temperatură 30-206 C°, cu un maxim al vitezei de descompunere la 86C°, pierderea de masă fiind de 12,1 %. În a doua zonă au loc mai multe etape de degradare a gumei de cireș, prima etapă prezentând o viteză maximă de pierdere a masei la temperatura de 250 C°. Celelalte etape de degradare nu sunt clar separate, pierderea de masă totală până la temperatura de 400C° fiind de 64 %.

În cazul gumei de prun, descompunerea în prima fază are loc în intervalul 30-200C° cu un maxim al vitezei de degradare la 80C° pierderea de masă fiind de 10.6%. În a doua zonă au loc mai multe procese de descompunere:

- între 200-266C°, viteza maximă la 252C° (pierderea de masă 24,3%);
- între 266-307C°, viteza maximă la 268C° (pierderea de masă 19%)
- între 307-400C°, viteza maximă la 323C° (pierderea de masă 17,55%).

Aspectul curbei DTG din prima zonă de descompunere, atât pentru guma de prun cât și pentru cea de cireș indică faptul că apa care se elimină provine din umiditatea probei, viteza maximă de descompunere fiind sub 100C°. Eliminarea lentă a apei este rezultatul difuziei sale prin masa probei. Spectrul FTIR la 80 C° al fazei gazoase este prezentat în figura 3.14, iar cel de la 250 C° - în figura 3.15.

În general, deshidratarea sau depolimerizarea pot fi considerate procesele principale asociate cu degradarea [15]. Analiza FTIR a fazei gazoase indică prezența unui amestec de compusi volatili indetificabili: H₂O, CO și CO₂. În intervalul 3550-3800 cm⁻¹ și 1300-1900cm⁻¹ pot fi identificați vapori de apă rezultați în urma degradării. Absorbții ale compușilor cu masă moleculară mică (ex. CO₂) cu vârf de intensitate foarte mare pot fi observate în zona 2100-2450 cm⁻¹, în zona imediat următoare (2050-2230cm⁻¹) fiind consemnată absorbția CO. Formarea CO₂

și CO pot fi puse pe seama scindării grupelor carboxil și chiar a lanțului polimeric. Spectrele FTIR ale fazei gazoase sunt identice pentru gumele exudate de prun și de cireș.

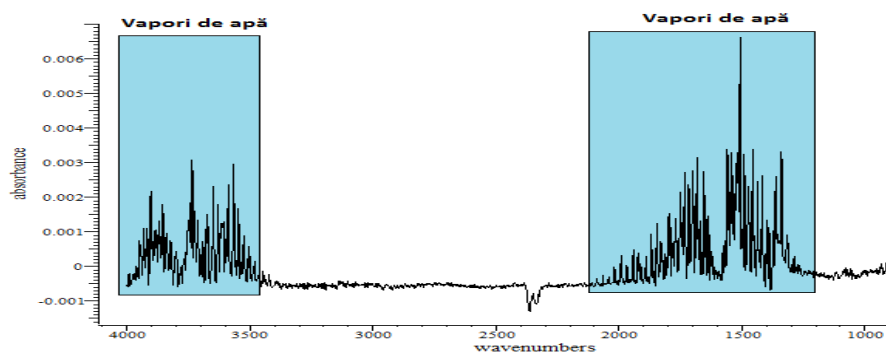


Figura 3.14. Spectrul FTIR al fazei gazoase rezultat în urma procesului de degradare la 80°C

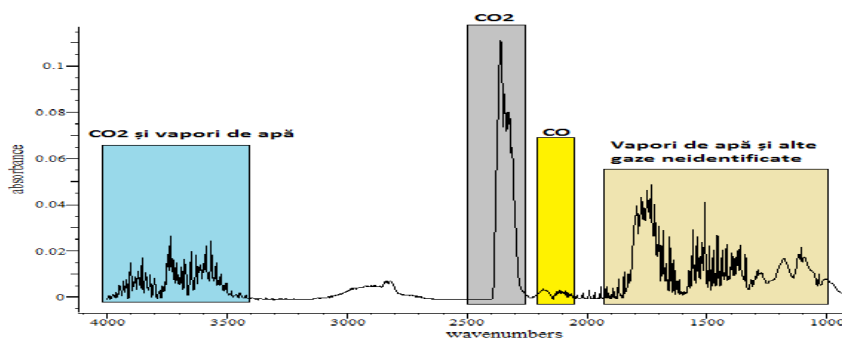


Figura 3.15. Spectrul FTIR al fazei gazoase rezultat în urma procesului de degradare la 250°C

3.5. Caracterizarea reologică a soluțiilor de gume exudate de prun și cireș

Determinările viscozimetrice au fost realizate la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ cu o pipetă viscozimetrică (Ostwald), prevăzută cu manta pentru termostatare; tubul capilar permite măsurarea vâscozității unei soluții în domeniul 11 - 15 cP, la un gradient mediu de viteză de $200 \pm 20\text{s}^{-1}$ și asigură o precizie a determinării de $\pm 0,6\%$. S-a determinat viscozitatea relativă η_{rel} și s-a calculat viscozitatea specifică η_{sp} și viscozitatea intrinsecă $[\eta]$. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.3.

Procesul de purificare (fracționare, liofilizare) al gumelor exudate reduce semnificativ valorile $[\eta]$, consecință a modificării masei moleculare a polimerului. În același timp, se remarcă dependența caracteristicilor reologice de natura speciei lemnoase din care provin gumele exudate analizate. În acest context, guma exudată de prun are masă moleculară și (probabil) polidispersitate mai mari decât guma exudată de cireș.

Tabelul 3.3.

Parametrii reologici η_{rel} , η_{sp} și $[\eta]$ pentru soluțiile gumelor exudate de prun și cireș

Proba	C, dg/L	t_0 , s	t, s	η_{rel}	η_{sp}	$[\eta]$
P	0,1	63	112	1,77	0,77	1,32
	0,3		215	3,41	2,41	
	0,5		323	5,12	4,12	
Pp	0,1		144	2,28	1,28	0,73
	0,3		255	4,05	3,05	
	0,5		427	6,77	5,77	
PMm	0,1		300	4,67	3,67	0,07
	0,3		620	9,84	8,84	
	0,5		910	14,44	13,44	
C	0,1		142	2,24	1,24	0,09
	0,3		312	4,94	3,94	
	0,5		486	7,61	6,61	
Cp	0,1		132	2,10	1,10	0,07
	0,3		261	4,14	3,14	
	0,5		429	6,81	5,81	
CMm	0,1	70	1,11	0,11	0,07	
	0,3	149	2,35	1,35		
	0,5dg/l	260	4,12	3,12		

3.6. Testarea proprietăților adezive ale gumelor exudate

Capacitatea adezivă este foarte importantă în procesul de consolidare, asigurând proprietățile necesare suportului consolidat, iar nivelul proprietăților dobândite depinde de capacitatea de adeziune a consolidantului. Pentru determinarea proprietăților adezive ale gumelor vegetale și ale eterilor celulozici s-au utilizat epruvete confecționate din hârtie pentru desen (200g/m^2) cu dimensiunile: $L=80\text{ mm}$, $l=20\text{ mm}$. Epruvetele de hârtie au fost lipite prin suprapunere pe o lungime de 20 mm ($S_{adeziunii} = 400\text{ mm}^2$) conform figurii 3.17, cu soluții apoase de adeziv având concentrația de 1% [16]. Probele au fost presate și uscate în etuvă cu circulație forțată la 50°C , 20 min sub o greutate constantă de 500 g . După condiționare în atmosferă standard la 23°C și umiditate relativă 50% , epruvetele au fost testate la tracțiune conform ISO 1924-2/1995, înregistrându-se forța maximă la care cedează lipitura.

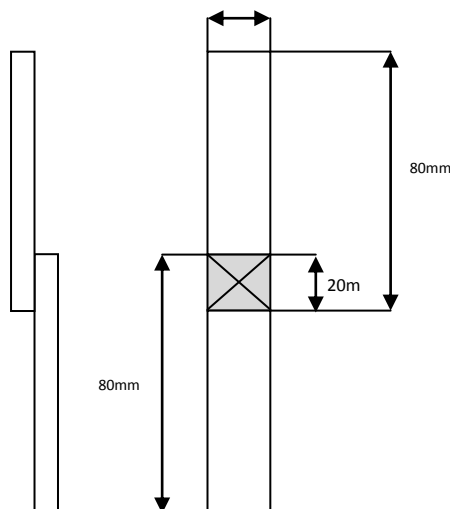


Figura 3.17. Schema de lipire a epruvetelor de hârtie

Rezistența adeziunii gumelor vegetale brute (P,C), eterilor celulozici (CMC, MC) și a gumelor purificate sau fracționate (PMm, CMm), respectiv (Pp, Cp) a fost evaluată prin valoarea efortului maxim de forfecare la care se produce distrugerea lipiturii. În figurile 3.18-3.21 este prezentată rezistența adeziunii funcție de natura și cantitatea de adeziv utilizată.

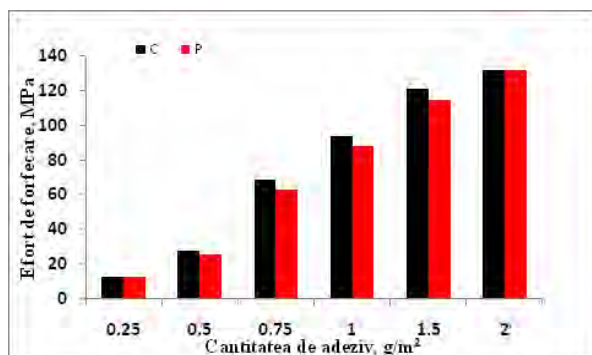


Figura 3.18. Rezistența adeziunii dezvoltată de gumele vegetale (P, C) funcție de adaosul de adeziv

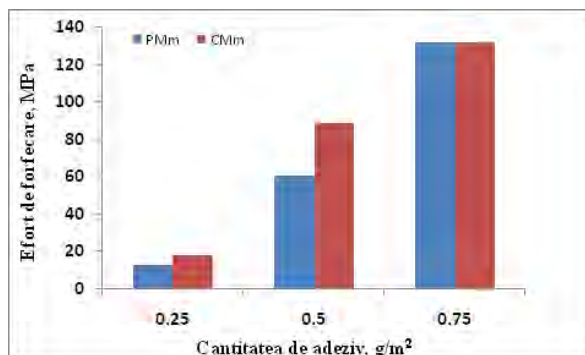


Figura 3.19. Rezistența adeziunii dezvoltată de gumele vegetale purificate PMm și CMm funcție de adaosul de adeziv

Rezistența adeziunii este proporțională cu cantitatea de adeziv utilizată. La adaosuri de peste 1,5g/m² gume exudate se distruge integritatea suportului, fără a fi afectată adeziunea dintre adeziv și aderent.

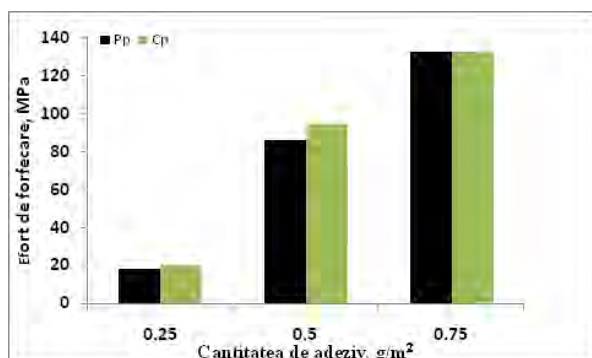


Figura 3.20. Rezistența adeziunii gumelor vegetale purificate Pp și Cp funcție de adaosul de adeziv

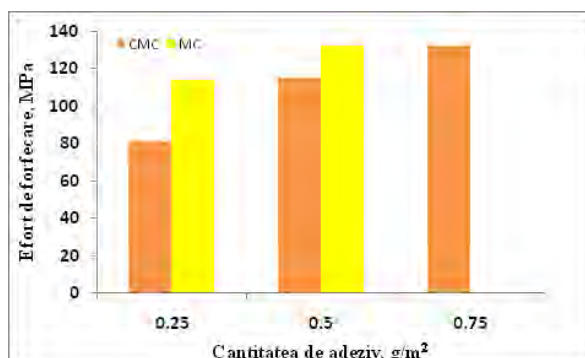


Figura 3.21. Rezistența adeziunii eterilor celulozici (CMC, MC) funcție de adaosul de adeziv

**Observatie: La eforturi de forfecare ce exced valorii de 132 MPa se produce ruperea epruvetelor de hârtie, fără a fi posibilă evaluarea rezistenței lipiturii*

Se remarcă faptul că gumele exudate purificate prezintă o capacitate de adeziune superioară celei conferite de gumele nepurificate și se situează la același nivel cu cele ale adezivilor utilizați tradițional pentru consolidarea documentelor pe suport papetar (CMC și MC). Astfel, un adaos de 0,75 g/m², gumele purificate dezvoltă adeziuni ce exced rezistenței suportului, comparativ cu un necesar de aproximativ 2 g/m² în cazul gumelor nepurificate.

Gumele exudate purificate prezintă adezivitate maximă la un adaos de 0,75 g/m², similar carboximetilcelulozei. Metilceluloza are adezivitate maximă pentru suportul de față la un adaos de 0,5 g/m².

Pe parcursul determinărilor s-a observat că mecanismul de rupere în zona lipiturii este dependent de natura și gradul de purificare al gumei vegetale. În cazul gumelor vegetale purificate PMm și CMm, distrugerea adeziunii are loc fără dislocare de fibre din structura superficială a hârtiei. În cazul gumelor purificate Pp și Cp, fracturarea lipiturii se realizează cu

smulgere de fibre și straturi mai profunde din structura hârtiei, consecință a modului diferit de penetrare a adezivului în structura aderentului.

În **CAPITOLUL 4: “Polimeri naturali modificați cu aplicații în restaurarea-conservarea documentelor pe suport papetar”**, pe baza expertizei oferite de literatura de specialitate, se studiază modificarea chimică a MC și CMC prin cianoetilare în vederea creșterii rezistenței la atac fungic.

4.1. Modificarea eterilor celulozici (CMC, MC) prin cianoetilare

În operația de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar se utilizează, din motive de compatibilitate cu suportul, polimeri naturali și derivați ai acestora. Actualmente, se aplică frecvent CMC (carboximetilceluloza) și MC (metilceluloza) [1].

Există multe posibilități de modificare a eterilor celulozici oferite de varietatea catalizatorilor aplicați în reacție. Utilizarea NaOH în soluție apoasă drept catalizator permite desfășurarea reacțiilor atât în mediu omogen cât și în sisteme eterogene [4]. Metilceluloza [5], hidroxietilceluloza [6], și carboximetilceluloza [7] au fost sintetizate cu succes în mediu alcalin.

Modificarea chimică în prezența acrilonitrilului, în special în vederea dobândirii sau creșterii rezistenței la biodegradare, a fost intens studiată pe variații polimeri ce conțin grupări hidroxil libere: celuloză [8], etilceluloză [9], chitosan [10], amidon, etc. [11,12].

În această perspectivă, analiza comportării unor eteri celulozici (CMC, MC) modificați chimic prin reacția de cianoetilare în domeniul restaurării-conservării cărților și documentelor pe suport papetar prezintă interes deosebit.

Eterii celulozici menționați au fost dispersați în acetonă, s-a adăugat acrilonitril în raport molar de 0,6; 0,8 ;1,21 față de polimer. Reacția a fost catalizată de NaOH. Durata reacției: o oră, temperatura: 50°C. La sfârșitul reacției, produsul a fost neutralizat, filtrat și purificat prin spălare cu acetonă, obținându-se probele m-CMC, respectiv m-MC. Schema reacției este prezentată în figura 4.1.

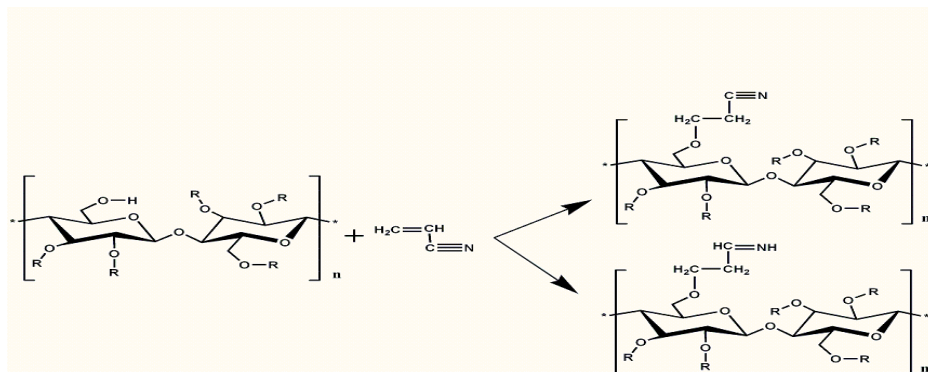


Figura 4.1. Reacția de modificare a eterilor celulozici

Pentru consolidarea suportului papetar s-au utilizat eteri celulozici modificați în condițiile unui raport molar eter celulozic/acrilonitril de 1:1,21. Analiza elementală și caracterizarea reologică a soluțiilor apoase s-au efectuat pentru probe obținute la aceste valori ale raportului molar între reactanți.

4.2. Caracterizarea FTIR a produsilor modificați

Spectrele FTIR au fost realizate cu ajutorul spectrometrului Digitilab FTS 2000 Fourier în pastila de KBr, în domeniul 400-4000 cm⁻¹, cu o rezoluție de 4 cm⁻¹, 32 scanări. În figurile 4.2-4.3 sunt prezentate spectrele FTIR ale CMC și m-CMC, iar în figurile 4.4-4.5 - spectrele FTIR ale MC și m-MC.

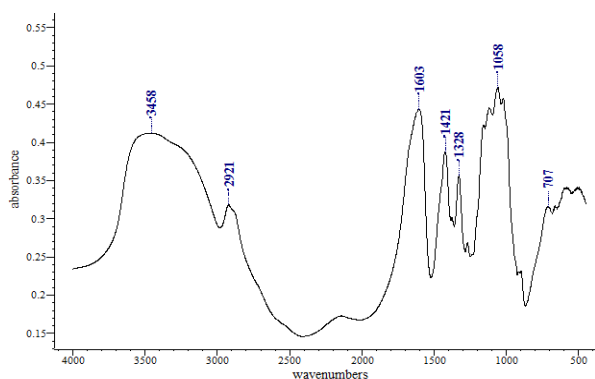


Figura 4.2. Spectrul FTIR al CMC

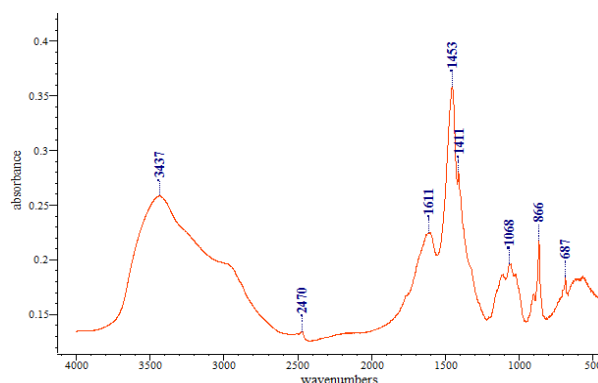


Figura 4.3. Spectrul FTIR al m-CMC (carboximetilceluloză modificată)

Analiza spectrului FTIR al produsului modificat (m-CMC) evidențiază modificarea legăturii C-H în zona 2921 cm^{-1} (legătura C-H din afara planului ciclului piranozic), foarte probabil la C6. De asemenea, se poate observa apariția de noi legături: N-H la 2469 cm^{-1} , C=N la 1453 cm^{-1} (puternică) și 1611 cm^{-1} (medie).

Analiza spectrului FTIR al metilcelulozei cianoetilate relevă apariția a două benzi spectrale: la 2253 cm^{-1} caracteristică legăturii $\text{C}\equiv\text{N}$ și la 1456 cm^{-1} bandă caracteristică legăturii C=N. În tabelul 4.2 sunt prezentate valorile picurilor, grupele functionale și tipul de legătură pentru MC și m-MC.

În condițiile de reacție menționate are loc și hidroliza parțială a grupei nou introduse $-\text{CN}$ la $-\text{CH}=\text{NH}$, cu consecințe evidente asupra comportării eterilor celulozici modificați.

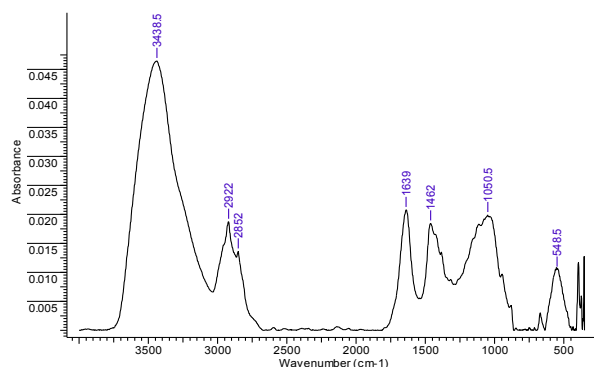


Figura 4.4. Spectrul FTIR al MC

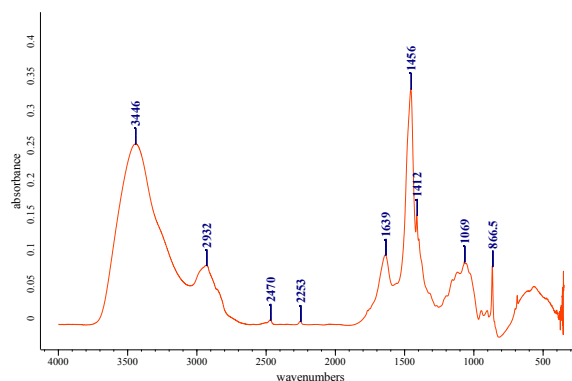


Figura 4.5. Spectrul FTIR al m-MC (metilceluloză modificată)

4.3. Caracterizarea C^{13} NMR a produșilor modificați (m-CMC, m-MC)

Spectrele C^{13} CP/MAS NMR au fost înregistrate pe un spectrometru AVANCE Bruker 500 (frecvența Larmor $\nu\text{ C}^{13}=125.783\text{ MHz}$), folosind o sondă MAS 4mm. Numărul de scanări pentru realizarea C^{13} CP/MAS NMR a fost de 2048 cu întârziere de 4 s și spin impuls de blocare $1750\text{ }\mu\text{s}$. Standard extern de calibrare: glicină, viteză de filare rotor probă: 11 KHz. Integrarea spectrelor C^{13} CP/MAS NMR s-a efectuat cu ajutorul programului Knowitall[®] Academic Edition (Bio-Rad Laboratories, Inc). Spectrele C^{13} CP/MAS NMR sunt prezentate în figurile 4.6-4.9.

În cazul carboximetilcelulozei (figura 4.6), în spectrul C^{13} CP/MAS NMR principalele picuri semnalate sunt la: $177,8\text{ ppm}$ - rezonanță a atomilor de carbon ai grupei carbonil substituie (CH_2COO), $103,8\text{ ppm}$ - rezonanță magnetică pentru C_1 anomic, rezonanță largă centrată la $81,47\text{ ppm}$ pentru C_4 , la $74,18\text{ ppm}$ - rezonanță foarte intensă care rezultă din cumulara de rezonanțe de atomi de carbon diferiți ($\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_5$), iar rezonanța de la $61,2\text{ ppm}$ este atribuită C_6 .

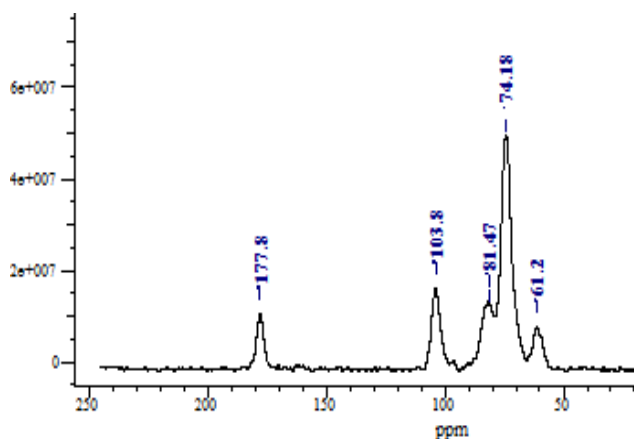


Figura 4.6. Spectrul C^{13} CP/MAS NMR al CMC

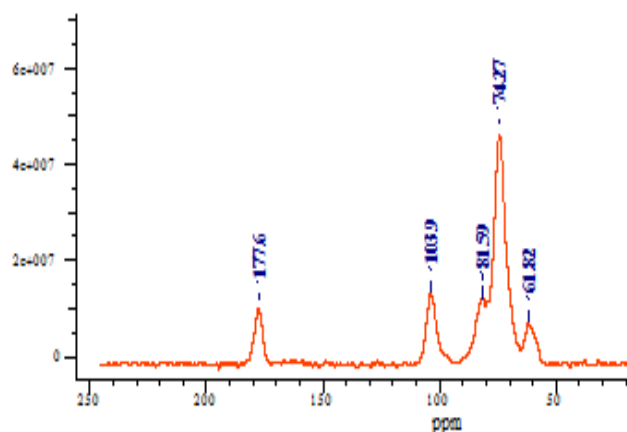


Figura 4.7. Spectrul C^{13} CP/MAS NMR al m-CMC

Spectrul C^{13} CP/MAS NMR al m-CMC este asemănător spectrului produsului nemodificat, observându-se o ușoară diferență în zona carbonului C_4 . Acest lucru poate indica faptul că gradul de modificare este destul de redus.

În figura 4.8 este prezentat spectrul C^{13} CP/MAS NMR al MC: la 103,7 ppm prezintă rezonanță magnetică C_1 anomic, rezonanța largă centrată de la 83,5 ppm se datorează C_4 anomic, la 74,8 ppm se observă o rezonanță magnetică foarte intensă care rezultă din cumulara rezonatelor C_2 , C_3 , C_5 și a atomilor posibil substituiți în aceste poziții. Rezonanța de la 60,95 ppm corespunde C_6 .

În spectrul C^{13} CP/MAS NMR al metilcelulozei modificate se observă apariția a două noi rezonanțe: la 119 ppm, care corespunde legăturii $C\equiv N$ și la 18,54 ppm ce corespunde grupării CH_2 sau C_1 din structura acrilonitrilului. Prezența acestor picuri confirmă transformarea MC în reacția de cianoetilare.

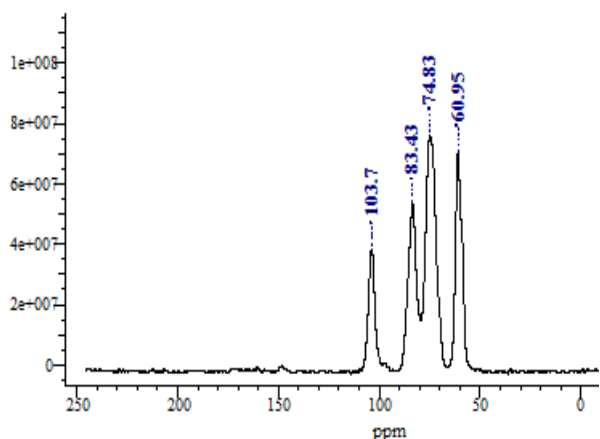


Figura 4.8. Spectrul C^{13} CP/MAS NMR al MC

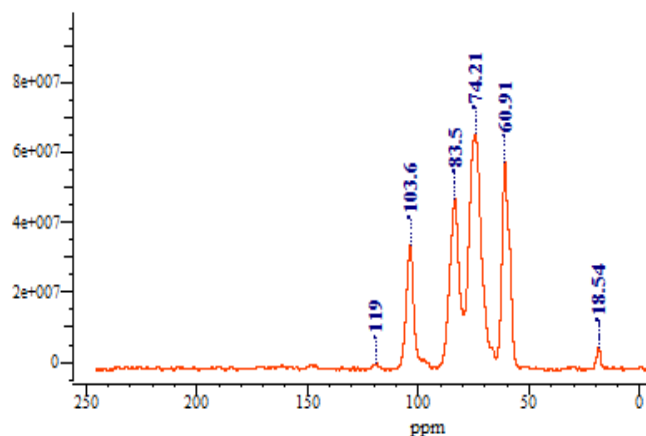


Figura 4.9. Spectrul C^{13} CP/MAS NMR al m-MC

4.4. Caracterizarea eterilor celulozici modificați

Reacția de cianoetilare a MC și CMC determină modificarea hidrofiliei, a conformației și dimensiunilor moleculare, cu consecințe asupra solubilității, proprietăților reologice ale soluției apoase și ale capacității adezive.

Analiza elementală, efectuată cu analizorul CHNS Perkin Elmer 2400 II, evidențiază valoarea conținutului de azot din proba modificată, cu ajutorul caruia s-a calculat gradul de substituție:

Tabelul 4.3.
Compoziția elementală și gradul de substituție ale m-MC

Proba	C	H	Reziduu	N	GS
m-MC	38.07%	6.33%	33.44%	0.33%	0.03
	37.99%	6.75%	34.01%	0.4%	0.04
Media	38.03%	6.54%	33.72%	0.36%	0.036

Pentru produșii obținuți în urma modificării s-au efectuat teste de solubilitate. Valorile obținute sunt prezentate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4.

Proba	% solubilizat	Proba	% solubilizat
CMC	95	MC	98
CMC:AN = 1:0,6	84	MC:AN = 1:0,6	89
CMC:AN = 1:0,8	68	MC:AN = 1:0,8	77
CMC:AN = 1:1,21	59	MC:AN = 1:1,21	71

În urma reacției de cianoetilare a CMC și MC, solubilitatea se modifică direct proporțional cu raportul molar polimer/AN utilizat în reacție.

Determinările viscozimetrice au fost realizate cu o pipeta viscozimetrică (Ostwald), prevăzută cu manta de apă pentru termostatare la $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

S-a determinat viscozitatea specifică. Concentrațiile soluțiilor de polimeri au fost de 0,05% pentru CMC și m-CMC și de 0,1% pentru MC și m-MC. Dependența viscozității soluțiilor de eteri celulozici modificați prin reacție de cianoetilare funcție de raportul molar eter/acrilonitril adăugat în reacție este prezentată în figurile 4.12-4.13.

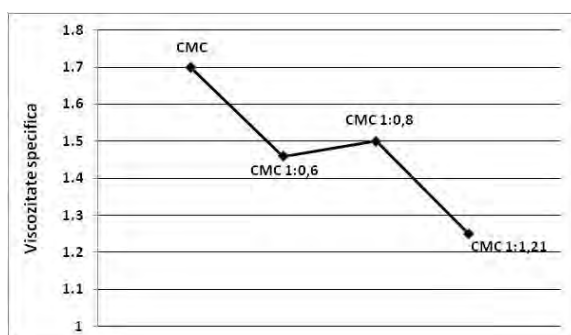


Figura 4.12. *Viscozitatea specifică a soluțiilor de CMC modificat*

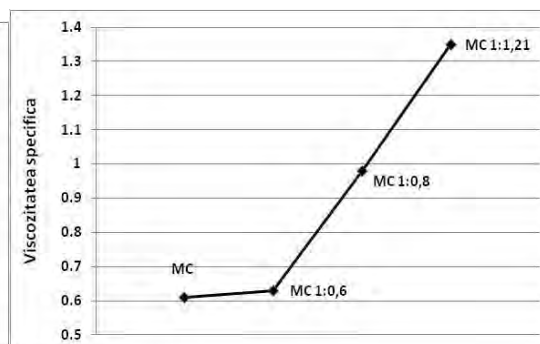


Figura 4.13. *Viscozitatea specifică a soluțiilor de MC modificat*

Se observă că evoluția viscozității specifice reflectă scăderea hidrofiliei în cazul m-CMC sau creșterea acestei caracteristici pentru m-MC, simultan cu modificarea dimensiunii și conformației elementelor de curgere.

4.5. Testarea proprietăților adezive ale eterilor celulozici modificați

Pentru determinarea proprietăților adezive a eterilor celulozici modificați prin reacție de cianoetilare s-au folosit epruvete confecționate din hârtie pentru desen (gramaj 200g/m^2) având dimensiunile: $L=80\text{mm}$, $l=20\text{mm}$, suprafața adeziunii fiind constantă: $S_{\text{adeziunii}} = 400\text{mm}^2$.

Îmbinarea adezivă s-a realizat între epruvete, concentrația soluției de adeziv fiind de 1%. După aplicarea adezivului, probele au fost presate cu o greutate constantă de 500 g și uscate în etuvă prevăzută cu circulație de aer la 50°C timp de 20 min. Epruvetele au fost supuse la tracțiune pe aparatul Zwick Roell, conform Tappi test T 494 om-96, înregistrându-se forța maximă la care cedează adezivul sau forța maximă la care cedează suportul și adeziunea creată rămâne integră.

Evoluția proprietăților adezive ale eterilor modificați (m-MC, respectiv m-CMC) este prezentată în figurile 4.14-4.15.

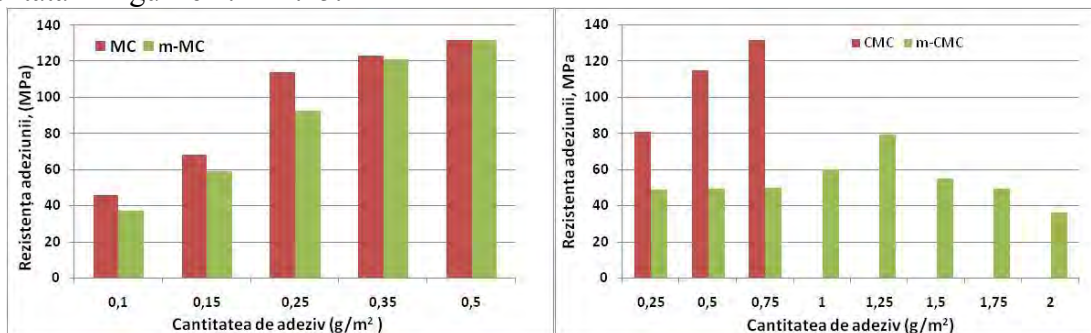


Figura 4.14. Rezistența adeziunii MC și m-MC **Figura 4.15.** Rezistența adeziunii CMC și m-CMC

Pentru produsul modificat m-MC se constată o ușoară scădere a adezivității m-MC față de MC [13]. Forța de forfecare la care cedează suportul papetar se înregistrează în ambele cazuri la o valoare de 0,5 g/m² adeziv. Pentru produsul modificat m-CMC proprietățile adezive scad cu cca. 50% în comparație cu polimerul nemodificat, neatingându-se valori la care cedează suportul papetar și adeziunea rămâne integră.

În **CAPITOLUL 5: “Influența factorilor exogenii asupra cărților și documentelor pe suport papetar”** s-a evaluat influența principalilor factori exogeni asupra comportării hârtiilor consolidate cu CMC, MC, eteri celulozici modificați prin cianoetilare (m-CMC, m-MC) și cu gume vegetale exudate din speciile *Prunus persica* și *Prunus domestica*.

Îmbătrânirea accelerată evaluează degradarea suportului papetar prin aplicarea unor temperaturi și umidități prestabilite.

Testele de îmbătrânire accelerată sunt utilizate pentru aprecierea permanenței (ritmului de deteriorare) a hârtiei și prestabilirea efectelor pe termen lung ale unui anumit tratament de conservare. Valoarea predictivă reală a acestor teste este însă adesea contestată [31-33], datorită faptului că evaluarea comportării hârtiei la îmbătrânire accelerată prin caracteristici fizico-mecanice nu poate fi asociată corespunzător cu legea Arrhenius referitoare la influența temperaturii asupra vitezei de reacție [34,35].

În operația de restaurare a documentelor se folosesc diferite tehnici de consolidare, dependente de natura și starea de conservare a documentelor. Pentru evaluarea influenței îmbătrânirii accelerate asupra documentelor consolidate s-a aplicat o metodă de consolidare prin imersie a unor epruvete din hârtie de linters dezincrustat alcalin de 40 g/m² (proba M) conform schemei din figura 5.1 [36].

A fost depusă pe suportul papetar o cantitate de cca. 1,1 g/m² adeziv.



Figura 5.1. Schema procesului de consolidare a hârtiei

Planul experimental este prezentat în figura 5.2.

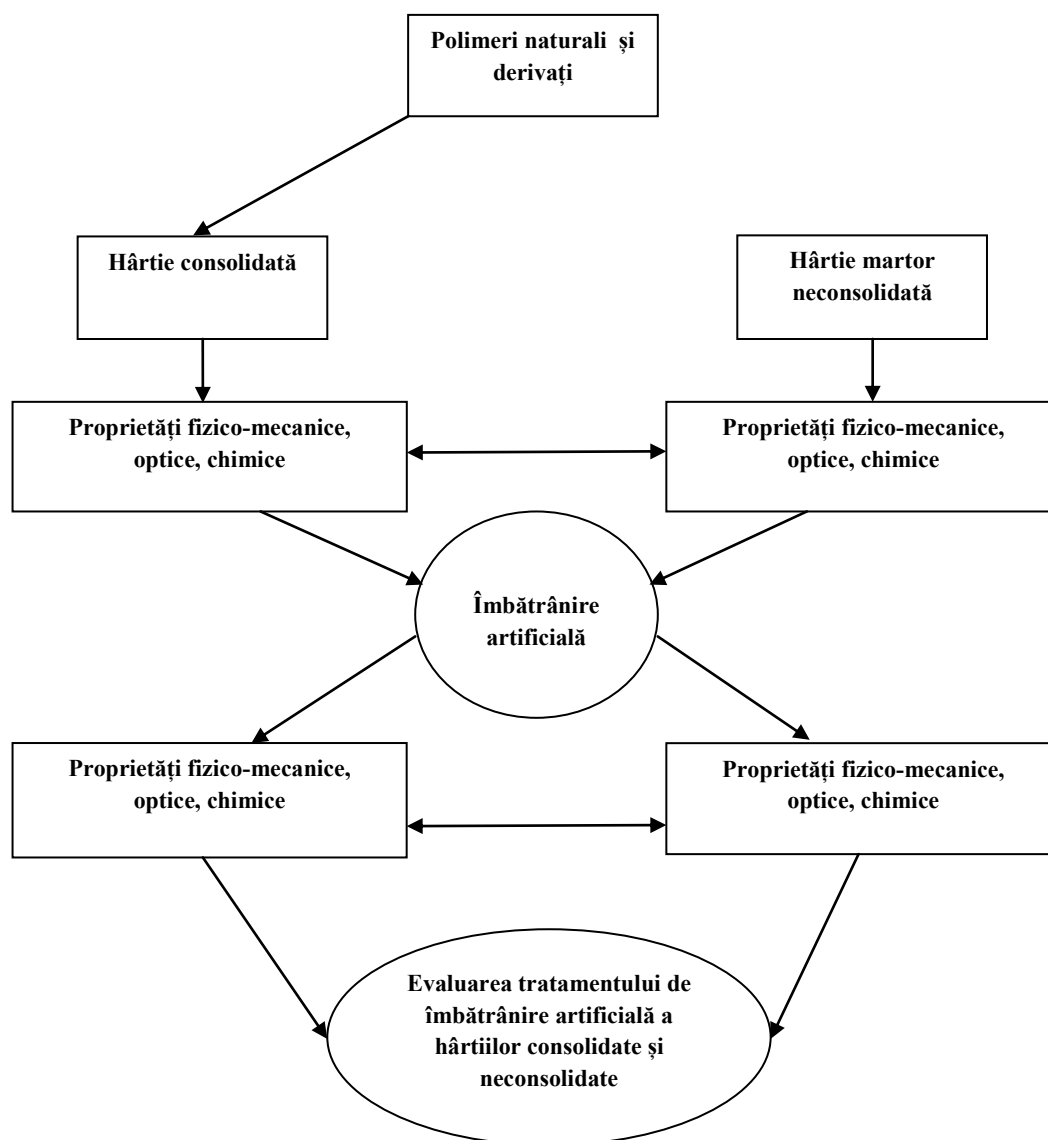


Figura 5.2. Programul experimental pentru studiul comportării suportului papetar consolidat la îmbătrânire accelerată

Metodele de îmbătrânire și caracterizare abordate experimental sunt prezentate în tabelul 5.9.

Tabelul.5.9.
Metodele de îmbătrânire și caracterizare a suportului papetar consolidat

Metoda de îmbătrânire	Standardul
Îmbătrânire termică la 105°C, pe durate mici: 24, 48, 72 h	ISO 5630-1
Îmbătrânire higrotermică 80°C, 65% RH pe durate mici: 24, 48, 72 h	ISO 5630-3
Îmbătrânire higrotermică 80°C, 65% RH, pe durate mari: 168, 336, 762 h	ISO 5630/3-1986 (E)
Tratament în prezența poluanților gazoși SO ₂ pe durate mari: 168, 336, 762 h	-
Îmbătrânire la lumină	Blue Wool Standard BS 1006 (ISO 1, 2, 3)
Îmbătrânire în prezența radiațiilor ultraviolete	-

Caracterizare	Standard
Numărul de duble îndoiri	ISO 5626-1978 (E)
Rezistența la rupere	T 494 om-96
Parametri de culoare în coordonate CIELab	-
Opacitate	Czech Standard 50-0318
pH-ul extractului apos la rece	ISO 6558-1981 (E)

5.2.1. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire termică

Îmbătrânirea termică a fost efectuată conform ISO 5630-1. Probele au fost supuse unui tratament termic la 105°C timp de 24, 48 și 72 ore. După tratamentul termic, probele au fost condiționate (23°C, 50% RH) și analizate.

Evoluția caracteristicilor reologice și a pH-ului extractului apos sunt prezentate în tabelele 5.10 – 5.12 și în figurile 5.3 - 5.10.

Lungimea de rupere:

Determinările reologice au fost realizate conform Tappi test T 494 om-96. Valorile obținute pentru lungimea de rupere sunt prezentate în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10
Valorile lungimii de rupere a hârtiilor consolidate și îmbătrânite termic

Lungimea de rupere, Km									
Durata, h	M	C	P	CMC	MC	PMm	CMm	Cp	Pp
0	9,11	9,87	9,44	10,74	10,12	10,33	9,77	10,24	10,7
24	10,05	11,44	11,91	11,71	11,51	11,48	11	10,46	11,23
48	10,01	11,3	11,71	12,4	11,18	11,5	11,45	10,8	11,56
72	9,81	11,5	10,98	12,46	11,34	11,67	11,5	11,13	11,66

În urma tratamentului termic, lungimea de rupere crește ușor în toate cazurile, mai accentuat în intervalul 0-24 h apoi rămâne practic constantă până la 72 h. În cazul hârtiilor consolidate cu gume precipitate (Pp, Cp) lungimea de rupere crește constant pe întreg intervalul tratamentului termic.

În general, consolidarea hârtiilor cu gume exudate nu asigură un nivel al rezistenței la rupere similar celui conferit de eterii celulozici. El este probabil dependent și de masa moleculară a gumelor exudate.

Numărul de duble îndoiri

Determinarea numărului de duble îndoiri s-a efectuat pe un aparat de tip Schopper, conform STAS 4739-70. Dintre toate proprietățile fizico-mecanice ale hârtiei, numărul de duble îndoiri este caracteristica cea mai afectată de îmbătrânire. Evoluția acestei caracteristici este prezentată în figurile 5.17-5.19.

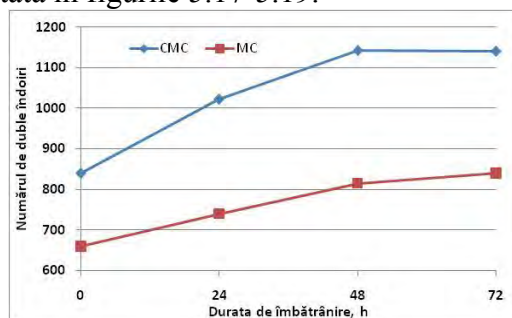


Figura 5.6. Influența îmbătrânirii termice asupra rezistenței la duble îndoiri a hârtiilor consolidate cu eteri celulozici

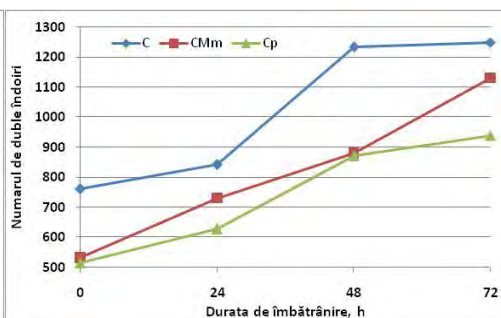


Figura 5.7. Influența îmbătrânirii termice asupra rezistenței la duble îndoiri a hârtiilor consolidate cu gume exudate de cireș

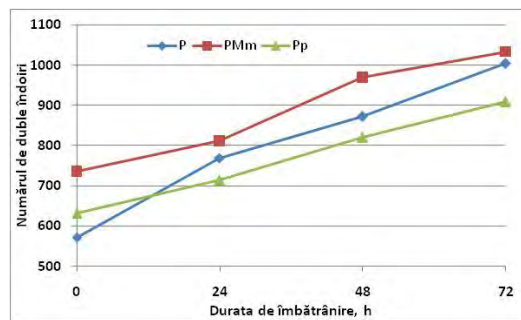


Figura 5.8. Influența îmbătrânirii termice asupra rezistenței la duble îndoiri a hârtiilor consolidate cu gume exudate de prun

Se constată că în urma tratamentului termic la 105°C aplicat hârtiilor consolidate, numărul de duble îndoiri crește aproape liniar cu durata procesului. În cazul utilizării gumelor exudate, rezistența la duble îndoiri a hârtiei are o valoare inițială mai redusă, comparativ cu eterii celulozici, pentru ca după 72 ore de expunere, această caracteristică să dobândească valori duble, sensibil mai mari decât cea conferită de MC.

pH-ul extractului apos la rece

Determinarea valorii pH-ului extractului apos al hârtiilor consolidate și îmbătrânite termic s-a efectuat conform STAS 6367-82, utilizându-se metoda extractului apos la rece.

Degradarea oxidativă generată de îmbătrânirea termică determină scăderea pH-ului hârtiei neconsolidate, în conformitate cu rezultate similare din literatura de specialitate [37].



Figura 5.9. Variația pH-ului extract apos la proba martor

Valorile și variația pH-ului hârtiilor consolidate cu durata îmbătrânirii termice sunt prezentate în figura 5.10.

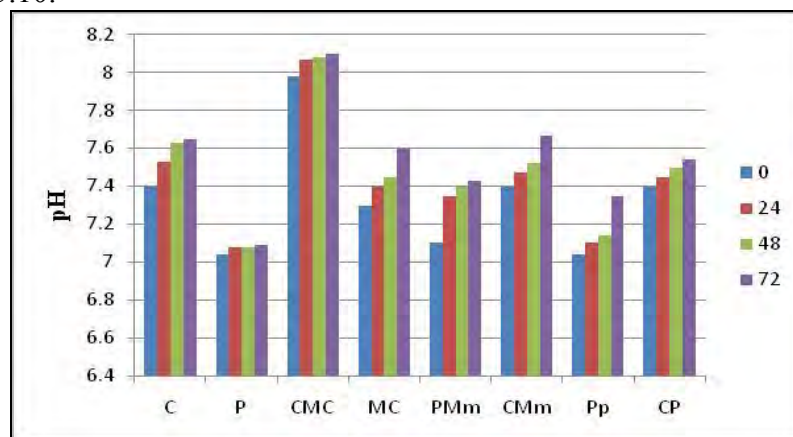


Figura 5.10. Variația pH-ului hârtiilor consolidate și îmbătrânite termic

În condițiile abordate, pH-ul extractului apos rămâne în domeniul alcalin, modificările constatate menținându-se în limita erorilor experimentale. Creșterea ușoară a valorilor pH-ului în

cazul prezenței în sistem a gumelor exudate sugerează desfășurarea unor reacții de reticulare și (eventual) policondensare în timpul îmbătrânirii termice, cu reducerea numărului de grupe COO⁻

5.2.2. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire higrotermică

5.2.2.1. Îmbătrânire higrotermică conform ISO 5630-1

Îmbătrânirea higrotermică a fost efectuată conform ISO 5630-3 din 1997, probele de hârtie consolidate fiind expuse timp de 24, 48, 72 ore la temperatura de 80°C și umiditate relativă de 65%. După tratamentul higrotermic, au fost condiționate (23°C, 50% RH) și caracterizate fizico-mecanic conform Tappi test T 494 om-96.

Lungimea de rupere

Valorile înregistrate pentru lungimea de rupere sunt prezentate în tabelul 5.13.

Tabelul 5.13.

Valorile lungimii de rupere (Km) a hârtiilor consolidate și îmbătrânite higrotermic.

Lungimea de rupere, Km									
Timp, h	M	C	P	CMC	MC	PMm	CMm	Cp	Pp
0	9,11	9,87	9,44	10,74	10,12	10,33	9,77	10,24	10,7
24	10,02	12,37	11,91	11,5	11,92	11,94	11,27	11,55	11,61
48	9,44	12,26	12,31	11,69	11,91	12,51	11,4	11,47	11,52
72	10,23	12,44	12,3	13,25	12,28	13,24	11,98	11	10,91

Se constată că în urma tratamentului de consolidare și îmbătrânire hârtiile prezintă caracteristici reologice dependente de tipul de adeziv utilizat. Astfel, lungimea de rupere a hârtiilor consolidate cu gume exudate de prun și cireș nepurificate (P, C) și cu metilceluloză (MC) crește în primele 24 ore de îmbătrânire, apoi rămâne relativ constantă.

În cazul hârtiilor consolidate cu gume purificate (PMm, CMm) și cu carboximetilceluloză (CMC), lungimea de rupere crește constant pe toată durata de îmbătrânire. Pentru hârtiile consolidate cu gume de prun și cireș fracționate prin precipitare etanolică (Pp, Cp) lungimea de rupere prezintă valori maxime la 24 ore de tratament higrotermic, cu tendința de scădere ulterioară.

Numărul de duble îndoiri

Determinarea numărului de duble îndoiri s-a efectuat conform STAS 4739-70. Rezistența la duble îndoiri constituie indicatorul cel mai sensibil al deteriorării hârtiei în timpul îmbătrânirii. Valorile obținute pentru rezistența la duble îndoiri a hârtiilor consolidate și îmbătrânite sunt prezentate în tabelul 5.16.

Tabelul 5.16.

Rezistența la duble îndoiri a hârtiilor consolidate și îmbătrânite higrotermic

Durata, h	M	C	P	CMC	MC	PMm	CMm	Pp	Cp
0	227	761	573	840	659	736	533	633	517
24	153	754	140	203	583	503	279	350	440
48	38	338	130	96	285	333	206	324	224
72	0	77	88	87	91	178	200	210	67

Spre deosebire de expunerea la temperatură uscată, tratamentul de îmbătrânire higrotermică conduce în toate cazurile la scăderea semnificativă a rezistenței la duble îndoiri. Amploarea scăderii depinde de tipul de adeziv utilizat la consolidare.

În cazul hârtiilor consolidate cu gumă de cireș și – parțial - cu metilceluloză, rezistența la duble îndoiri scade lent în primele 24 ore de expunere, spre deosebire de hârtiile consolidate cu gumă exudată de prun și cu CMC, unde numărul de duble îndoiri se reduce cu cca. 75%.

Pentru hârtiile consolidate cu gume exudate purificate, rezistența la duble îndoiri se reduce aproape liniar în intervalul 0-72 ore de tratament higrotermic, dar rămâne la valori net superioare (duble) în comparație cu restul agenților de consolidare (fig. 5.18).

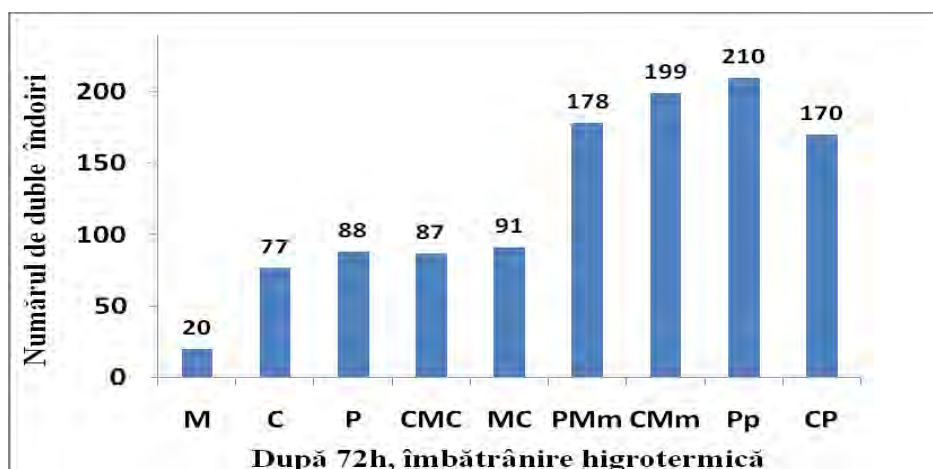


Figura 5.18. Numărul de duble îndoiri după 72 h de îmbătrânire higrotermică

pH-ul extractului apos la rece

Determinarea valorii pH-ului extractului apos a hârtiilor consolidate și îmbătrânite higrotermic s-a efectuat conform STAS 6367-82, utilizându-se metoda extractului apos la rece.

Rezultatele experimentale sunt consemnate în fig. 5.19-5.21.

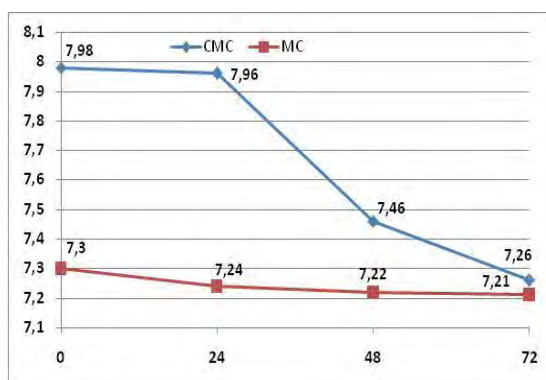


Figura 5.19. Variația pH-ului hârtiei consolidate cu eteri celulozici

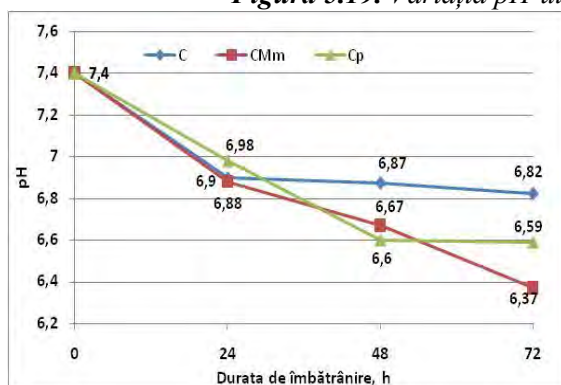


Figura 5.20. Variația pH-ului hârtiei consolidate cu gume exudate de cireș

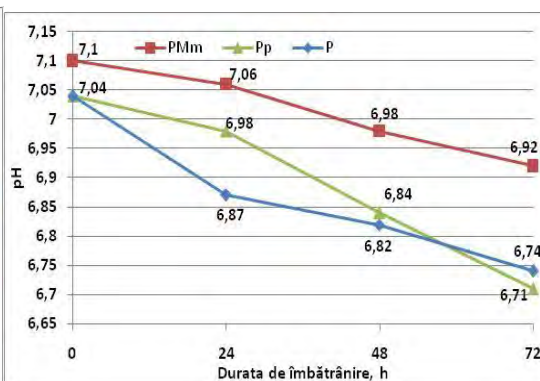


Figura 5.21. Variația pH-ului hârtiei consolidate cu gume exudate de prun

pH-ul hârtiilor consolidate cu CMC se menține constant la valori de cca. 8,0 în primele 24 ore de îmbătrânire higrotermică, apoi se reduce continuu, rămânând însă în domeniul alcalin la

sfârșitul intervalului. Hârtia consolidată cu MC nu-și modifică practic valoarea pH-ului extractului apos pe toată durata procesului de îmbătrânire higrotermică.

Pentru hârtiile consolidate cu CMC, P, Pp, PMm, CMm se observă o scădere liniară a pH-ului cu durata procesului, trecând în domeniul acid. Scăderea pH-ului poate fi pusă pe seama reacțiilor de oxidare ale suportului papetar și ale adezivului, cu formare de grupe $-COO^-$.

5.2.2.2. Îmbătrânire higrotermică conform ISO 5630/3-1986 (E)

Probele consolidate CMC, MC, m-CM, m-MC, P, C, au fost supuse unui tratament de îmbătrânire higrotermică pe o perioadă de 30 de zile. Cantitatea de adeziv depusă în structura sau la suprafața hârtiei în procesul de consolidare este redată în tabelul 5.17. După îmbătrânirea artificială, probele au fost condiționate timp de 24 de ore la 23°C și 50% RH și caracterizate reologic, chimic și optic.

Tabelul 5.17.
Cantitatea de adeziv depusă, g/m²

Adeziv	g/m ²
CMC	1,5
MC	0,83
P	0,66
C	0,66
m-CMC	0,20
m-MC	0,20

Proprietățile reologice ale hârtiei s-au determinat cu un dinamometru ALWETRON TH1, LORENTZEN WETTRE SWEDEN, la o viteză constantă de deformare de 20 mm/min, distanța între cleme fiind de 100 mm. Determinările s-au realizat conform standardului T 494 om-96. Probele consolidate, neconsolidate și îmbătrânite au fost analizate pe direcție longitudinală și transversală. Evoluția rezistenței la rupere în timpul procesului de îmbătrânire higrotermică, pe direcție longitudinală și transversală, este prezentată în figurile 5.23-5.28.

Prin expunere îndelungată la condițiile tratamentului higrotermic aplicat, rezistența la rupere a hârtiilor consolidate cu CMC se menține constantă timp de 336 ore, apoi se reduce cu cca. 10%. Deși cantitatea de adeziv utilizată pentru consolidare este mult diminuată, performanțele eterului modificat prin cianoetilare (m-CMC) sunt similare în final cu cele ale polimerului nemodificat.

Rezistența la rupere

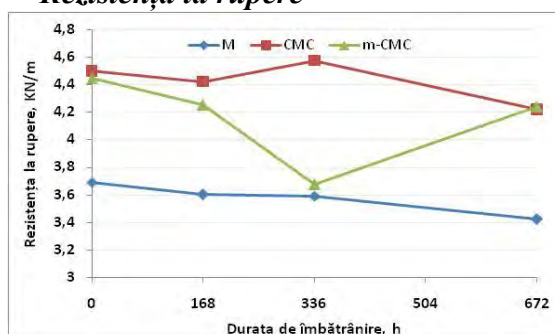


Figura 5.23. Rezistența la rupere pe direcție longitudinală

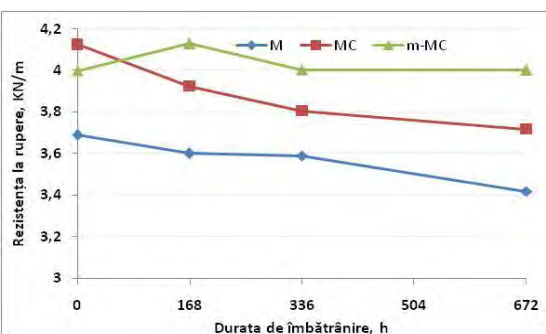


Figura 5.24. Rezistența la rupere pe direcție longitudinală

Prin utilizarea MC modificată chimic (m-MC) rezistența la rupere rămâne practic constantă pe întreg intervalul îmbătrânirii, fiind semnificativ mai ridicată decât cea conferită de MC. Valoarea maximă a rezistenței la rupere consemnată la 168 ore de expunere higrotermică în

cazul hârtiei consolidate cu m-MC ar putea fi datorată unor reacții de reticulare cu participarea grupelor funcționale introduse prin reacția de cianoetilare: $-CN$, $-CH=NH$.

Gumele exudate utilizate asigură o bună stabilitate a rezistenței la rupere până la 336 ore de expunere higrotermică.

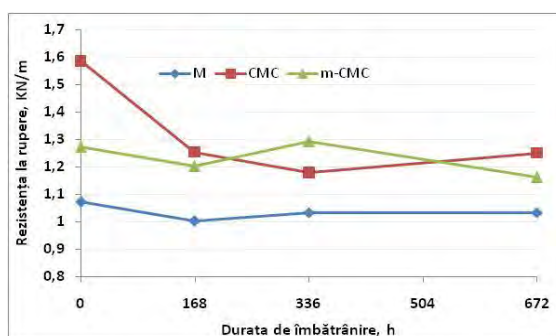


Figura 5.25. Rezistența la rupere pe direcție transversală

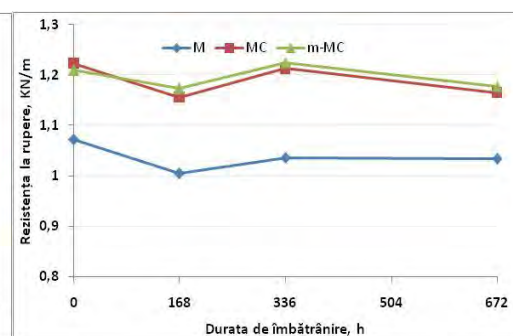


Figura 5.26. Rezistența la rupere pe direcție transversală

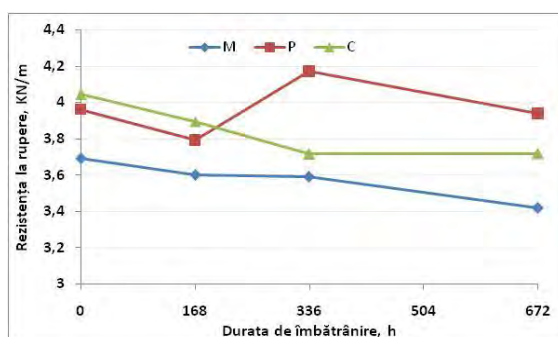


Figura 5.27. Rezistența la rupere pe direcție longitudinală

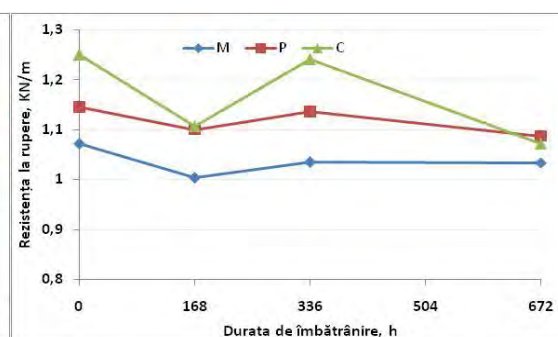


Figura 5.28. Rezistența la rupere pe direcție transversală

Pe direcție transversală, rezistența la rupere a hârtiilor consolidate cu MC, m-MC, m-MC, C, P prezintă un comportament similar cu al hârtiei martor. Proba consolidată cu CMC are o tendință de scădere pe toată durata procesului de îmbătrânire higrotermică.

Numărul de duble îndoiri

Valoarea numărului de duble îndoiri estimează abilitatea hârtiei de a rezista la repetate îndoiri și biguiri, fiind un parametru important utilizat pentru aprecierea deteriorărilor care au loc în structura hârtiei în timpul procesului de îmbătrânire [39]. Determinările s-au efectuat cu un aparat tip Frank conform ISO 5626-1978.

Valorile experimentale sunt prezentate în figurile 5.29 - 5.34.

Numărul de duble îndoiri pe direcție longitudinală al hârtiilor consolidate este dependent de tipul și cantitatea adezivilor utilizați. În general, valoarea acestei caracteristici se reduce continuu cu durata de expunere higrotermică. O excepție se consemnează în cazul m-MC, unde se înregistrează un maxim după 168 ore de tratament, justificat cu același argument al reacțiilor de reticulare.

În condițiile experimentale abordate, contribuția eterilor celulozici modificați la îmbunătățirea performanțelor suportului papetar nu poate fi pusă la îndoială.

Consolidarea hârtiei cu gume exudate asigură un nivel al rezistenței la duble îndoiri comparabil cu cel înregistrat pentru eterii celulozici consacrați.

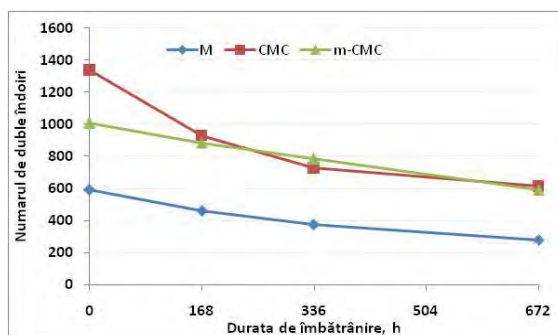


Figura 5.29. Numărul de duble îndoiri în direcție longitudinală

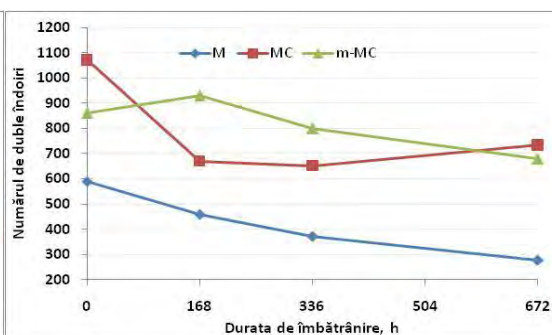


Figura 5.30. Numărul de duble îndoiri în direcție longitudinală

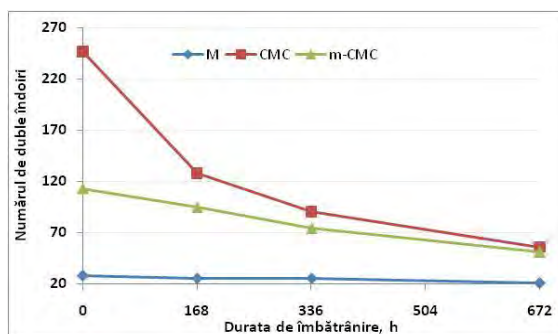


Figura 5.31. Numărul de duble îndoiri în direcție transversală

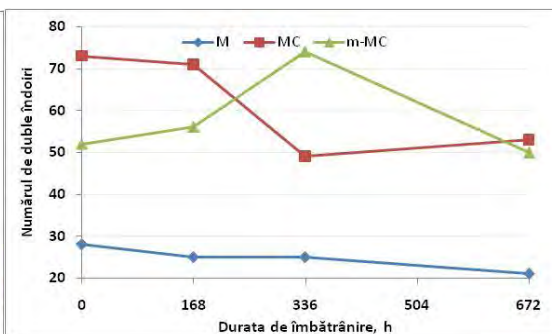


Figura 5.32. Numărul de duble îndoiri în direcție transversală

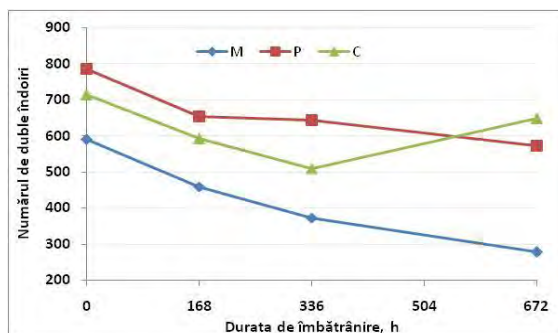


Figura 5.33. Numărul de duble îndoiri în direcție longitudinală

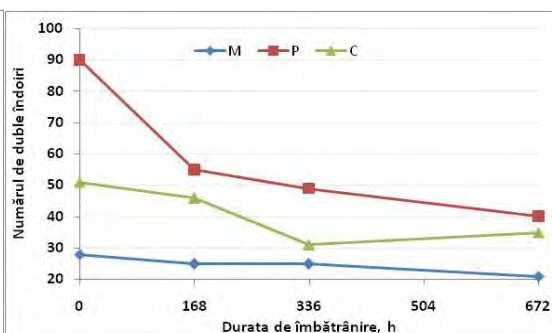


Figura 5.34. Numărul de duble îndoiri în direcție transversală

Proprietățile optice ale hârtiilor consolidate

În procesul de îmbătrânire au loc modificări cromatice ale hârtiei [42] datorate în special transformărilor chimice ale ligninei [43], hidraților de carbon [44] și -în cazul de față- ale adezivului utilizat pentru consolidare.

Parametrii de culoare în coordonate CIELab s-au determinat cu ajutorul unui spectrofotometru CM-2600 d (Minolta, Japonia). Condiții de măsurare: unghi de observație 10°, sursă de iluminare D65, temperatura 6504°K, suprafața de măsurare 8 mm².

Evoluția conținutului de galben (parametrul b) pe durata procesului de îmbătrânire al probelor consolidate este prezentată în figura 5.35.

Din coordonatele CIELab determinate s-a calculat indicele de alb $W_{(Hunter)}$ conform [40]:

$$W_{(Hunter)} = L - 3b$$

Se menționează faptul că indicele de alb W (Withness) calculat este diferit de gradul de alb (brightness), întrucât include întreaga zonă a spectrului vizibil [41]. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ după perioada maximă de îmbătrânire este ilustrată în figurile 5.36-5.38.

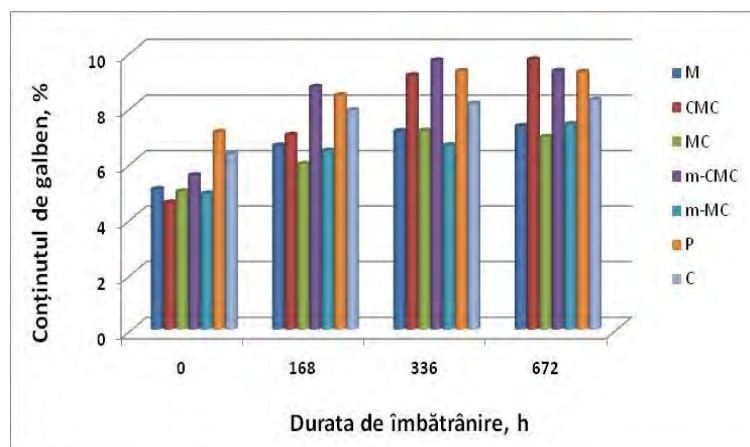


Figura 5.35. Evoluția conținutului de galben al hârtiilor consolidate și îmbătrânite higrotermic

Procesul de îmbătrânire artificială sub acțiunea temperaturii și a umidității induce o creștere a conținutului de galben pentru toate probele analizate, în special pentru cele conținând CMC, m-CMC și gume exudate.

O mai bună stabilitate a conținutului de galben se constată la probele consolidate cu MC și m-MC.

Gumele exudate și m-CMC conferă suportului papetar valori ridicate ale conținutului de galben; ele se mențin pe toată durata tratamentului higrotermic.

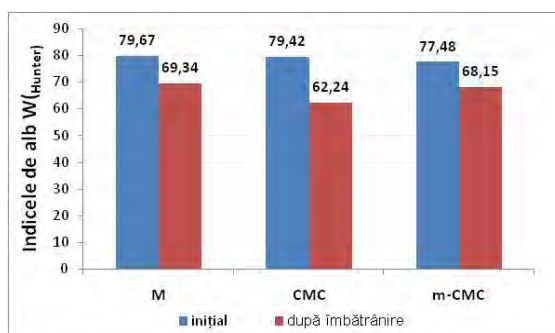


Figura 5.36. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ al hârtiei consolidate cu CMC și m-CMC

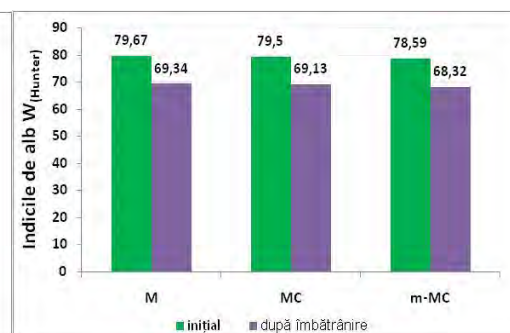


Figura 5.37. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ al hârtiei consolidate cu MC și m-MC

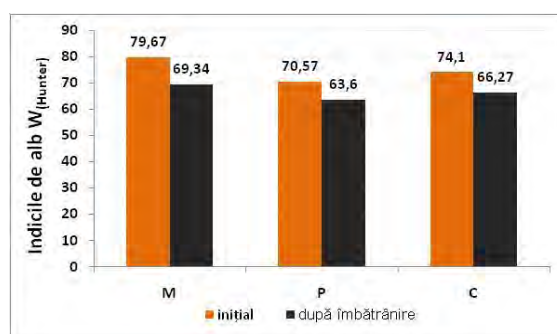


Figura 5.38. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ al hârtiei consolidate cu gume exudate

În acord cu literatura de specialitate, indicele de alb scade în timpul îmbătrânirii higrotermice cu cca. 10 unități pentru proba martor și pentru hârtia consolidată cu MC și m-MC și cu 17 unități pentru cea consolidată cu CMC.

Hârtia consolidată cu gume exudate prezintă valori mai scăzute ale indicelui de alb, atât înaintea îmbătrânirii, cât și după tratamentul higrotermic.

5.2.3. Comportarea documentelor consolidate la îmbătrânire radiolitică

Radiațiile din spectrul vizibil și ultraviolet reprezintă o sursă importantă de degradare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar [57-59], transformările radiolitice afectând – în măsură diferită- toate componentele organice ale acestuia.

5.2.3.1. Influența îmbătrânirii la lumina zilei asupra modificărilor de culoare ale documentelor consolidate

Probele au fost supuse unui tratament de îmbătrânire la lumină într-o cameră de îmbătrânire echipată cu tuburi PHILIPS TLD 18W/950, care simulează îmbătrânirea la lumina zilei. În concordanță cu British Blue Wool Standard BS 1006, probele au fost expuse la 0,4, 1,2 și 3,6 Mlx/h în scopul acoperirii întregului domeniu de materiale sensibile:

Tabelul 5.22.

Clasificarea sensibilității la lumină a obiectelor de patrimoniu [60].

ISO BS 1006	1	2	3	4	5	6	7	8
Mlx/h	0,4	1,2	3,6	10	32	100	300	900
Categoria	sensibile			medii			stabile	

Îmbătrânirea accelerată s-a realizat la o doză de iradire de 633mw/m² și intensitate de 12176 lux, la temperatură de 18±2°C și umiditate relativă de 30-40 %. Cunoscând intensitatea luminoasă, s-a calculat timpul necesar pentru obținerea valorilor impuse: 33 ore pentru 0,4 Mlx/h, 99 ore pentru 1,2 Mlx/h și 296 ore pentru 3,6 Mlx/h. Umiditatea și temperatura au fost menținute constante pentru a nu perturba efectul luminii asupra procesului de degradare [61].

După îmbătrânire, s-au determinat parametrii de culoare în coordonate CIELab ai suportului papetar consolidat cu ajutorul unui spectrofotometru CM-2600 d (Minolta, Japonia) în următoarele condiții: unghi de observație 10°, sursă de iluminare D65, suprafața de măsurare 8 mm².

Diferența de culoare ΔE^* se calculează cu formula:

$$\Delta E^* = \sqrt{((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)}$$

Unde: $\Delta L^* = L^*$ proba îmbătrânită- L^* proba neîmbătrânită

$\Delta a^* = a^*$ proba îmbătrânită- a^* proba neîmbătrânită

$\Delta b^* = b^*$ proba îmbătrânită- b^* proba neîmbătrânită

Valorile calculate ΔE^* pentru proba martor și probele consolidate supuse tratamentului de îmbătrânire la lumină, pe durata îmbătrânirii în prezența radiațiilor luminoase este prezentată în figurile 5.44-5.46.

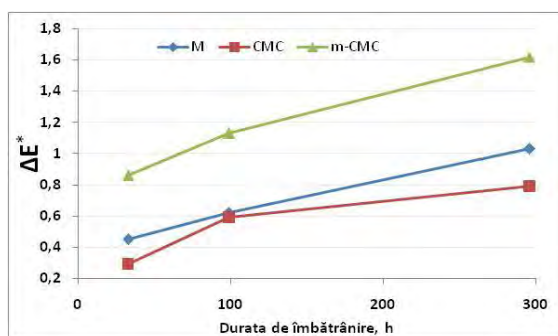


Figura 5.45. Diferența de culoare pentru hârtia consolidată cu CMC și m-CMC

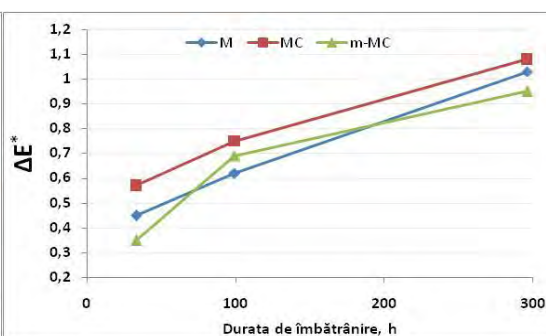


Figura 5.46. Diferența de culoare pentru hârtia consolidată cu MC și m-MC

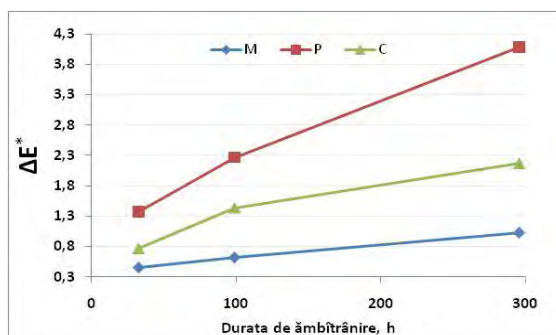


Figura 5.47. Diferența de culoare pentru hârtia consolidată cu gume exudate

Expunerea la lumină naturală contribuie la creșterea diferenței de culoare a hârtiilor consolidate, dar - cu excepția probelor consolidate cu gume exudate- creșterea este practic nesemnificativă.

5.2.3.2. Influența iradierii UV asupra modificărilor de culoare ale documentelor consolidate

Radiațiile luminoase, în funcție de lungimea lor de undă și de intensitate, pot avea o acțiune marcantă asupra suportului papetar. Ele pot fi produse de surse naturale (radiația solară) sau artificiale (lumina incandescentă, fluorescentă). Cele mai nocive sunt radiațiile ultraviolete, având lungime de undă cuprinsă între 100 și 400 Å.

Sursele de iluminat folosite de muzee sunt variate, emițând cantități diferite de radiații infraroșii sau ultraviolete. Cea mai dăunătoare sursă pentru suportul papetar este iluminatul natural, acesta emițând cea mai mare cantitate de U.V., iar sursa cea mai puțin dăunătoare este iluminatul incandescent [65].

Mecanismul de degradare a hârtiei în prezența radiațiilor luminoase este destul de complex [66,67]. Radiațiile ultraviolete sau vizibile furnizează direct sau indirect energia necesară desfășurării unor reacții chimice de deteriorare a hârtiei, mai ales în prezența oxigenului. În urma expunerii hârtiei la radiațiile vizibile și ultraviolete pot apărea variate modificări de culoare și de structură a acesteia [68]. Gradul de deteriorare depinde de intensitatea radiațiilor, lungimea de undă și timpul de expunere.

Pentru studiul influenței radiațiilor ultraviolete asupra suportului papetar consolidat cu diferiți adezivi s-a utilizat o cameră de îmbătrânire artificială echipată cu tuburi PHILIPS TL 20 W/09 N. Îmbătrânirea artificială s-a realizat la o doză de iradiere de 15655 mw/m² și intensitatea luminoasă de 1005 lux, timpul maxim de expunere fiind de 456 ore, temperatura de lucru: 18±2°C, umiditatea relativă: 30-40 %.

Modificarea culorii ΔE^* a probelor consolidate este prezentată în figura 5.50.

Transformările chimice produse de radiațiile UV au determinat, pentru toate probele analizate, modificări de culoare, mai accentuate decât cele constatate sub acțiunea luminii vizibile.

Eterii celulozici modificați prin cianoetilare, în special m-MC, exercită un efect stabilizator evident.

Modificări semnificative ale diferenței de culoare s-au constatat doar pentru hârtiile consolidate cu gume exudate.

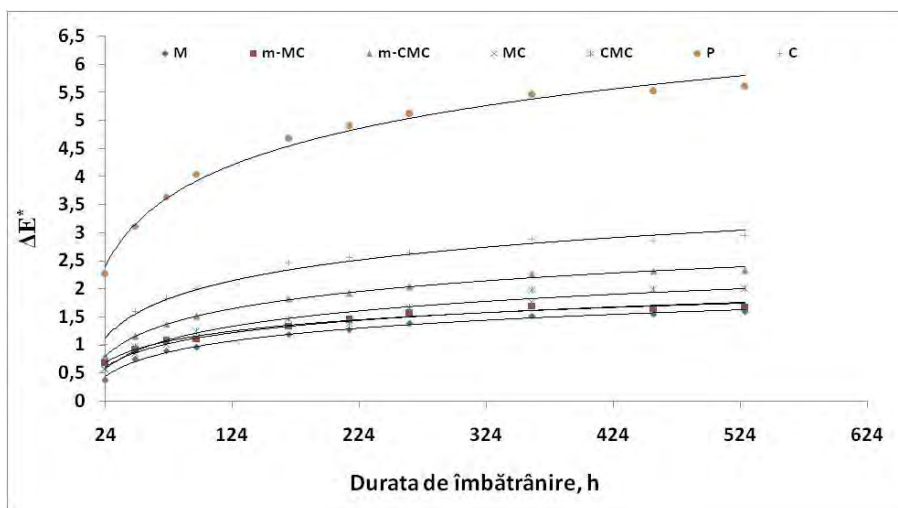


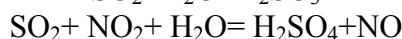
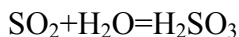
Figura 5.50: Modificarea de culoare ΔE^* pe durata îmbătrânirii radiolitice în prezența radiațiilor UV

5.3. Comportarea documentelor pe suport papetar consolidate sub acțiunea SO₂

Poluarea atmosferică este un factor exogen important care poate induce degradări ale suportului papetar. Dioxidul de sulf (SO₂) și dioxidul de azot (NO₂) sunt compuși omniprezenți în mediul urban [45,46]. Concentrațiile uzuale în aerul ambiental sunt cuprinse între 5-50 (ppb) pentru SO₂ și 50-200 (ppb) pentru NO₂. Produșii de reacție formați la contactul acestora cu diferite suprafețe și cu umiditatea sunt acizii sulfuric și azotic. În prezența O₂ din aer, sau a radiațiilor ultraviolete SO₂ este oxidat la anhidrida sulfurică (SO₃):



În prezența umidității, SO₂ formează acid sulfuros. Dacă în atmosferă se află și NO₂ se formează acid sulfuric:



Fiind un acid puternic, produce degradări cartililor și documentelor pe suport papetar.

În tabelul 5.33 sunt prezentați conform literaturii de specialitate, concentrațiile de SO₂ utilizate și durata tratamentului.

Tabelul 5.33.

Anul	Concentratia	Timp	Bibliografie
1992	87, ppm	29, saptamani	[48]
	108, ppm	13, saptamani	
1995	100, ppm	12 zile	[49]
1996	80, ppm	10 zile	[50]
1998	130, ppm	12 saptamani	[51]
1999	100, ppm	4, zile	[52]
1999	100, ppm	14, zile	[53]
2000	107, ppm	20, ore	[54]
2010	500, ppm	8 saptamani	[55]

5.3.1. Influența tratamentului cu SO₂ asupra proprietăților fizico-mecanice ale documentelor consolidate

Evaluarea comportării hârtiilor consolidate sub acțiunea unor poluanți gazoși s-a realizat prin expunerea lor la acțiunea SO₂ timp de 28 de zile. Concentrația agentului poluant a fost de 10 ppm, temperatura de lucru 25°C, iar RH 50%. După expunere, probele au fost condiționate și caracterizate fizico-mecanic, optic și chimic. Rezultatele obținute după perioada maximă de

îmbătrânire pentru rezistența la rupere (KN/m) și alungirea la rupere (%) sunt comparate cu rezultatele anterioare procesului de îmbătrânire în figurile 5.51-5.54.

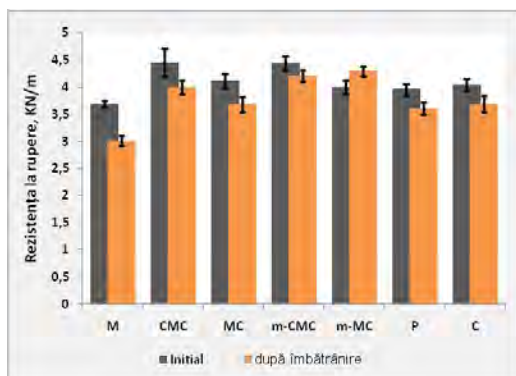


Figura 5.51. Modificarea rezistenței la rupere, în direcție longitudinală

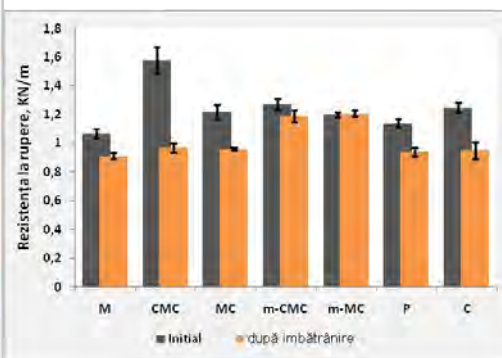


Figura 5.52. Modificarea rezistenței la rupere, în direcție transversală

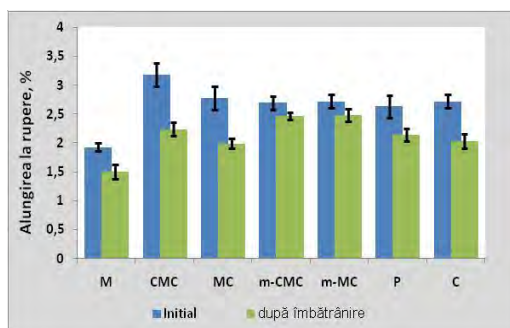


Figura 5.53. Modificarea alungirii la rupere (în direcție longitudinală)

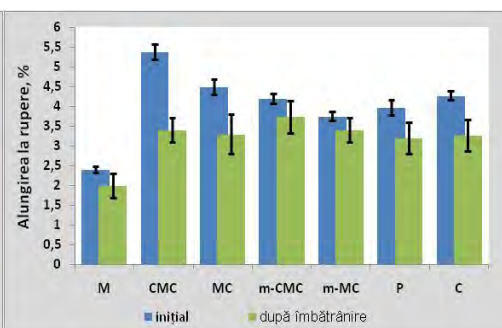


Figura 5.54. Modificarea alungirii la rupere (în direcție transversală)

În urma expunerii probelor de hârtie consolidate la acțiunea vaporilor de SO₂ se observă o reducere de circa 5-10% a rezistenței la rupere și a alungirii la rupere, atât pe direcție longitudinală cât și pe direcție transversală, pentru proba martor și probele consolidate cu eteri celulozici și gume vegetale.

Proprietățile de rezistență a probelor consolidate cu eteri celulozici modificați rămân practic nemodificate, iar alungirea la rupere este diminuată cu 5%.

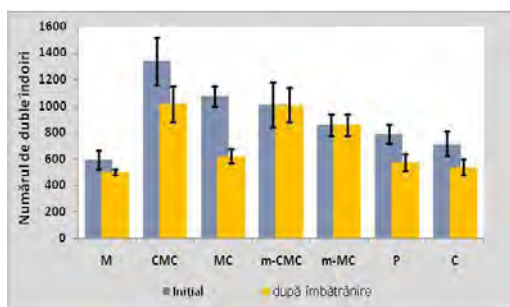


Figura 5.35. Numărul de duble îndoiri, înainte și după tratament cu SO₂ (direcție longitudinală)

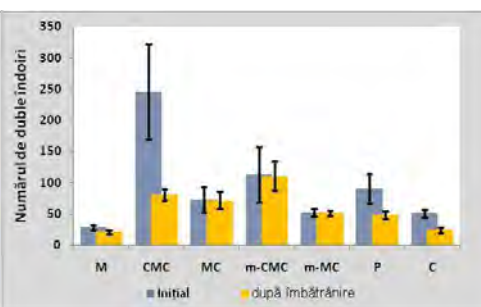


Figura 5.36. Numărul de duble îndoiri, înainte și după tratament cu SO₂ (direcție transversală)

În condițiile experimentale abordate, rezistența la duble îndoiri este ușor diminuată de tratamentul cu SO₂. Se poate remarca faptul că pentru probele consolidate cu eteri celulozici modificați prin reacția de cianoetilare nu variază numărul de duble îndoiri în timpul tratamentului.

Probele consolidate cu CMC, MC, m-CMC, m-MC prezintă cel mai ridicat număr de duble îndoiri după perioada maximă de expunere.

După evaluarea proprietăților de rezistență ale hârtiilor consolidate cu diferiți adezivi și supuse unui tratament cu SO₂ s-a constatat, în acord cu literatura de specialitate [56], că tratamentul în atmosferă de dioxid de sulf afectează foarte puțin proprietățile de rezistență ale hârtiei

5.3.2. Influența tratamentului cu SO₂ asupra proprietăților optice ale documentelor consolidate

Evoluția conținutului de galben în timpul tratamentului cu SO₂ – este prezentată în figura 5.37. În urma expunerii în atmosferă de SO₂, conținutul de galben al probelor consolidate prezintă o evoluție neuniformă. Cel mai scăzut conținut de galben după durata maximă de tratament aparține probelor consolidate cu eteri celulozici modificați și cu eteri celulozici nativi, iar cel mai ridicat: hârtiilor consolidate cu gume exudate.

Valorile calculate pentru indicele de alb $W_{(Hunter)}$ sunt prezentate în figurile 5.38.-5.39.

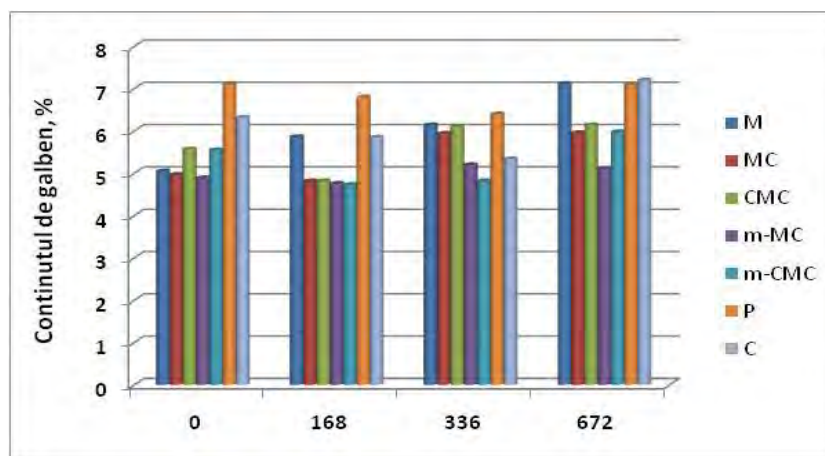


Figura 5.37. Evoluția conținutului de galben

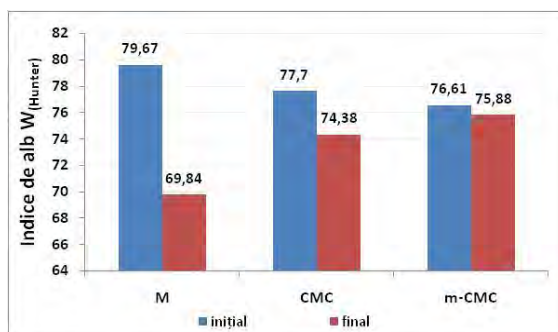


Figura 5.38. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ al hârtiilor consolidate cu CMC și m-CMC

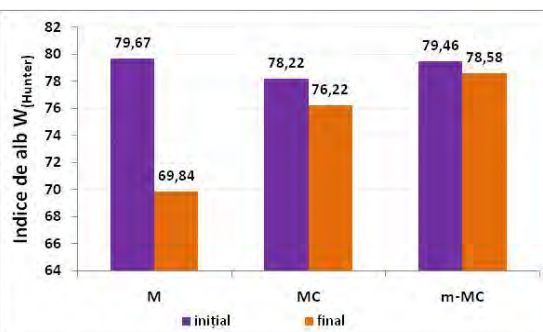


Figura 5.39. Valoarea indicelui de alb $W_{(Hunter)}$ al hârtiilor consolidate cu MC și m-MC

În urma expunerii probelor în atmosferă de dioxid de sulf, indicele de alb $W_{(Hunter)}$ nu se modifică semnificativ pentru hârtiile consolidate cu eteri celulozici modificați, dar scade cu cca. 10 unități pentru proba martor.

Probele consolidate cu MC și m-MC prezintă cel mai ridicat indice de alb.

5.3.3. Influența tratamentului cu SO₂ asupra pH-ului documentelor consolidate

Evoluția pH-ului extractului apos la rece al hârtiilor consolidate cu adezivii menționați este prezentată în fig. 5.41.

În urma tratamentului cu SO₂ gazos, valoarea pH-ului extractului apos scade cu 1-2 unități pentru toate probele, proba martor fiind cea mai afectată. El rămâne totuși în domeniul alcalin.

O bună stabilitate a pH-ului în condițiile expunerii la SO₂ gazos prezintă proba consolidată cu m-MC.

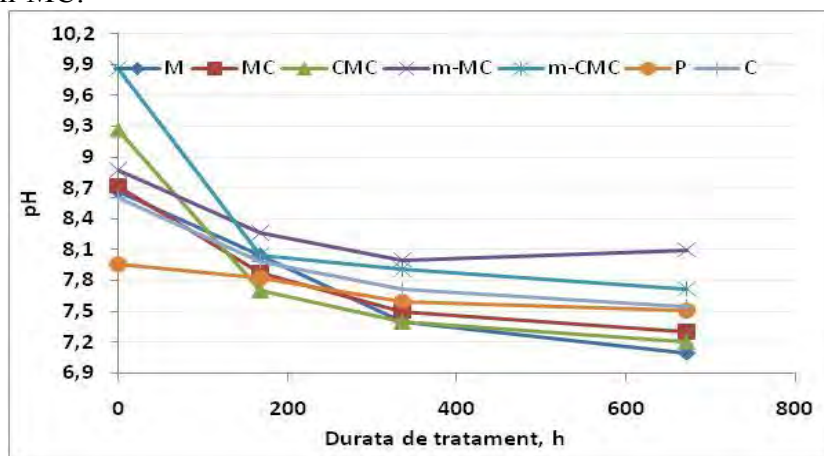


Figura 5.41. Evoluția pH-ului

CAPITOLUL 6: „Testarea potențialului biologic activ al adezivilor utilizați în consolidarea suportului papetar”

Pentru studiul comportării adezivilor de consolidare la atacului biologic sau aplicat următoarele metode:

- Testarea rezistenței la atac microbian pe hârtia consolidată;
- Testarea rezistenței la microorganisme a soluțiilor de adeziv introduse pe mediu de cultură și infestate cu diferite microorganisme.

Testarea rezistenței la microorganisme pe hârtia consolidată s-a efectuat pe două specii de fungi: *Aspergillus niger* și *Penicilium chrysogenum*. Experimentele sau realizat în cutii Petri utilizând ca mediu de cultură agar - extract din malț la 23°C. Evaluarea dezvoltării microorganismelor s-a efectuat vizual și fotografic, iar notațiile folosite pentru examinare sunt prezentate în figura următoare:

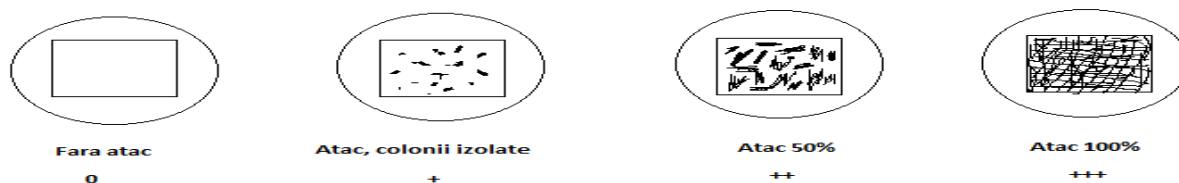


Figura 6.1. Modul de evaluare a atacului microbian

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.3

Tabelul 6.3.

Evaluarea atacului biologic asupra suporturilor papetare

Proba	Ziua 1		Ziua 2		Ziua 3		Ziua 4		Ziua 5	
	A.niger	P.chryso	A.niger	P.chryso	A.niger	P.chryso	A.niger	P.chryso	A.niger	P.chryso
M	0	0	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
CMC	0	0	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
MC	0	0	+	+	++	++	+++	+++	+++	+++
m-CMC	0	0	+	+	++	+	++	++	+++	+++
m-MC	0	0	+	+	+	+	++	++	+++	+++
P	0	0	++	+	++	++	+++	+++	+++	+++
C	0	0	++	+	++	++	+++	+++	+++	+++

Dezvoltarea microorganismelor pe suportul papetar consolidat cu adezivii evaluați variază în ordinea: gume vegetale > eteri celulozici > eteri celulozici modificați prin reacție de

cianoetilare. Aceeași tendință este constatată și pentru hârtiile îmbătrânite higrotermic și infestate cu cele două specii de fungi.

Testarea rezistenței la atac microbial a soluțiilor de adezivi

Datorită faptului că laboratoarele de restaurare-conservare a cărților și documentelor pe suport papetar utilizează frecvent soluții de adezivi (polimeri naturali și derivați) s-a considerat utilă testarea rezistenței la atac microbial a acestora.

Soluțiile agenților de consolidare investigați au fost introduse pe mediu de cultură și infestate cu diferite microorganisme. Testarea potențialului biologic activ a MC, m-MC, CMC și m-CMC s-a efectuat pe 10 specii de fungi: *Aspergillus ustus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium cladasporoides*, *Chaetomidium globulosum*, *Alternaria alternata* și *Trichoderma viride*. Fungii izolați de pe suporturi de natură organică au fost cultivați pe mediu Sabouraud – agar. Conform procedurilor standard de cultivare (SR-EN 1275:2006) s-a utilizat metoda diluțiilor succesive pentru pregătirea suspensiei de microorganisme [14].

Dezvoltarea fungilor în soluțiile de adezivi în prezența concentrații de 5% este prezentată în figurile 6.14-6.15. Dezvoltarea fungilor în prezența CMC și MC este mai intensă decât cea în prezența eterilor celulozici modificați, pentru toate speciile investigate. Ea variază în ordinea:

$$MC > CMC > m-CMC > m-MC$$

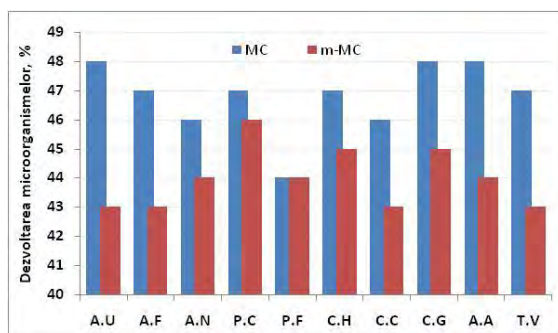


Figura 6.14. Dezvoltarea fungilor în soluții de MC și m-MC

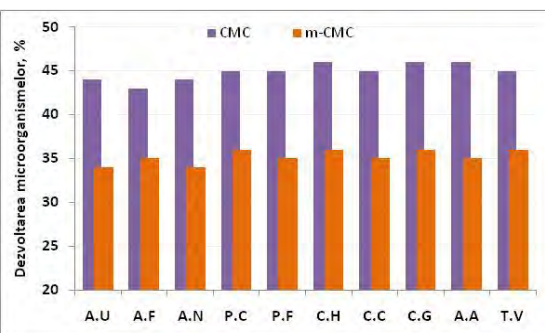


Figura 6.15. Dezvoltarea fungilor în soluții de CMC și m-CMC

Testarea pe soluțiile adezivilor s-a realizat pe 10 specii de fungi: *Aspergillus ustus*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium funiculosum*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium cladasporoides*, *Chaetomidium globulosum*, *Alternaria alternata*, *Trichoderma viride*. Fungii izolați de pe suporturi de natură organică au fost cultivați pe mediu Sabouraud – agar. Conform procedurilor standard de cultivare (SR-EN 1275:2006) s-a utilizat metoda diluțiilor succesive pentru pregătirea suspensiei de microorganisme.

Pentru o mai bună evaluare a potențialului biologic activ al soluțiilor de adezivi s-a investigat **rezistența la atac microbial direct în soluție**. Testele s-au efectuat în tuburi de incubare conținând 10 ml soluție de adeziv + 0,1 ml suspensie de microorganisme (*A.niger*, *P.crysogenum*). Suspensia de microorganisme utilizată are concentrația de $7,5 \times 10^6$ microorganisme/mL. Tuburile de incubare conținând soluțiile de adeziv și suspensia de microorganisme au fost depozitate la temperatura camerei, urmărindu-se apariția atacului biologic. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 6.8.

Testele au demonstrat dezvoltarea atacului biologic în soluțiile de gume vegetale exudate *Prunus persica* (P) și *Prunus domestica* (C) după o săptămână de incubare, pentru CMC și MC – după cca. 30 de zile, iar pentru eterii celulozici modificați – după 37 de zile (m-MC), respectiv 42 de zile (m-CMC), demonstrând efectul protector indus de prezența grupei funcționale $-C \equiv N$ în structura polimerului.

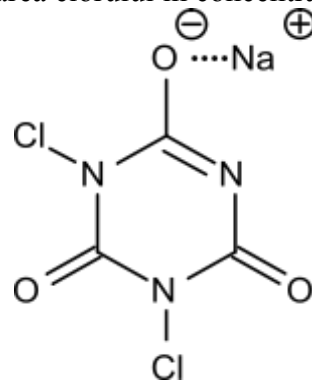
Tabelul 6.8.
Durata atacului biologic în soluțiile de adezivi

Soluția analizată	Ziua în care apare atacul biologic
P	7
C	9
CMC	28
MC	30
m-CMC	37
m-MC	42

Influența adaosului de agenți antifungici în soluțiile de eteri celulozici asupra rezistenței la atac microbial

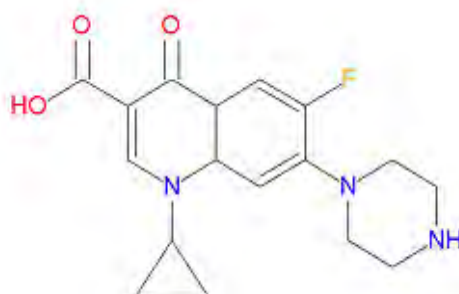
A fost investigată acțiunea biocidă a **dicloroizocianuratului de sodiu** și a **ciprofloxacinei** asupra a trei specii de fungi în amestec (*Aspergillus niger*, *Penicillium frequentans*, *Alternaria alternate*), proveniți din culturi pure și a două specii de fungi singulare (*Pseudomonas* și *Bacillus*).

Dicloroizocianuratul de sodiu (Actisept): 3,5-dichloro-2,4,6-trioxo-1,3,5-triazinan-1-ide este cunoscut prin acțiunea sa antiseptică și prin solubilitatea mare în apă (25g/100mL). Mecanismul de acțiune constă în eliberarea clorului în concentrații mici, la viteză constantă.



Structura chimică a dicloroizocianuratului de sodiu

Ciprofloxacina este un antibiotic sintetic din clasa fluoroquinolonelor: 1-ciclopropil-6-fluoro-4-oxo-7-(piperazin-1-il)-quinoline-3-carboxilic acid, folosit în general ca biocid. Este un antibiotic cu spectru larg, activ împotriva bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative. Mecanismul de acțiune constă în inhibarea ADN-girazei [16], enzimă necesară pentru separarea ADN-ului bacterian, oprind astfel diviziunea celulară.



Structura chimică a ciprofloxacinei

Biocizii menționați au fost adăugați în CMC și MC în proporție de 0,05, 0,1, 0,3 grame biocid/gram de eter celulozic, amestecul fiind solubilizat în apă și utilizat pentru consolidarea hârtiei, care a fost ulterior supusă testării rezistenței la microorganismele.

Conform procedurilor standard de cultivare, s-a utilizat metoda diluțiilor succesive pentru pregătirea suspensiei de microorganisme. Prin transferuri succesive s-au obținut diluții de 10^{-1} – 10^{-10} g/mL. Pentru aceste determinări s-au utilizat plăci Petri conținând mediul de cultură de tip agar - Sabouraud și proba de analizat.

Plăcile inoculate s-au incubat la temperatura de 31°C timp de 6 zile. Primele observații s-au efectuat după 48 ore, iar analiza finală - după 5-6 zile, stabilindu-se concentrația minimă inhibitorie (CMI) și densitatea viabilă a microorganismelor prezente. Observațiile privind rezultatele obținute s-au realizat prin analiză vizuală, microscopic și fotografic.

Tabelul 6.9.

Densitatea viabilă a microorganismelor dezvoltate pe suprafața hârtiei

Proba	MC+ciprofloxacina	MC+ actisept	CMC+ciprofloxacina	CMC+ actisept
0,05g/g	100%	85%	80%	75%
0,1g/g	93%	61%	76%	71%
0,3g/g	62%	24%	28%	10%

Se constată că adaosul de biocizi în soluțiile adezivilor utilizați pentru consolidarea suportului papetar au efect benefic asupra rezistenței la microorganisme. Densitatea viabilă a microorganismelor dezvoltate pe suprafața hârtiei scade direct proporțional cu cantitatea de biocid adăugată.

Testele efectuate pe soluții de adeziv în care s-au introdus biocizii menționați evidențiază lipsa atacului biologic după 70 de zile de la infestare.

Implementarea soluției adoptate pentru creșterea rezistenței la atac biologic a cărților și documentelor pe suport papetar cu valoare de patrimoniu poate fi realizată după o analiză exhaustivă privind influența agenților biocizi asupra suportului papetar.

În **CAPITOLUL 7** al tezei de doctorat „**Influența unor parametri ai procesului de consolidare asupra proprietăților suportului papetar**” sunt evaluate influența cantității de adeziv, a presiunii exercitate și a temperaturii de consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei consolidate și se efectuează un studiu preliminar referitor la aprecierea reversibilității agenților de consolidare investigați.

În operația de restaurare a documentelor se folosesc diferite tehnici de consolidare, dependente de natura și starea de conservare a documentelor. În general se urmăresc performanțele adezivului, omițând faptul că modificarea unor parametri de consolidare sau introducerea unei noi etape în proces pot îmbunătăți caracteristicile fizico-mecanice ale hârtiei consolidate.

Influența cantității de adeziv asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei consolidate:

S-a utilizat hârtie din linters de bumbac dezincrustat alcalin de 40 g/m² și soluție de gumă exudată de prun cu concentrația 1%, aplicându-se o metodă de consolidare prin imersie. Masa de adeziv depusă în structura hârtiei este cuprinsă între 1,0 - 3,4 g/m². Probele au fost condiționate (23°C, 50% RH), caracterizarea reologica fiind efectuată pe direcție longitudinală și transversală conform Tappi test T 494 om-96.

Influența cantității de adeziv asupra lungimii de rupere și alungirii la rupere pe direcție longitudinală și transversală este prezentată în figurile 7.1-7.4

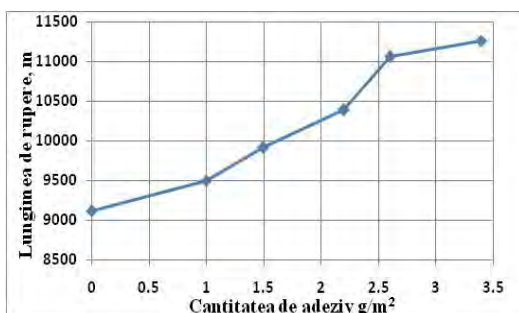


Figura 7.1. Influența cantității de adeziv asupra lungimii de rupere pe direcție longitudinală



Figura 7.2. Influența cantității de adeziv asupra lungimii de rupere pe direcție transversală

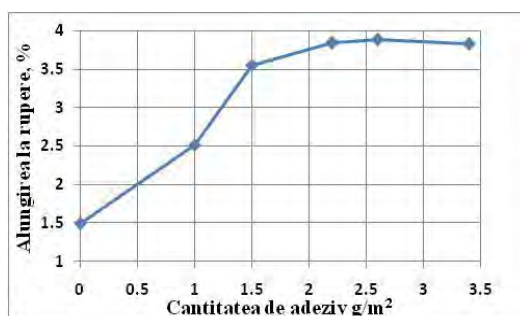


Figura 7.3. Influența cantității de adeziv asupra alungirii la rupere pe direcție longitudinală

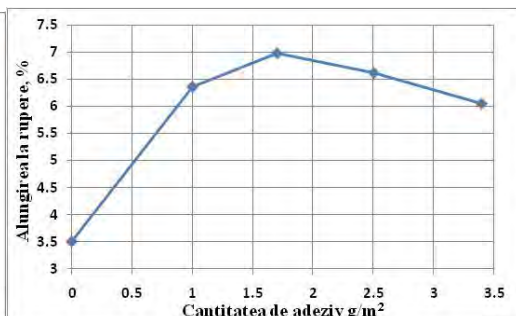


Figura 7.4. Influența cantității de adeziv asupra alungirii la rupere pe direcție transversală

Analiza rezultatelor experimentale evidențiază faptul că lungimea de rupere crește cu adaosul de adeziv până la o valoare a acestuia de $2,5\text{g/m}^2$, apoi ramane aproximativ constantă pe ambele direcții. Alungirea la rupere crește odată cu adaosul de adeziv până la o valoare a acestuia de $2,0 - 2,5\text{g/m}^2$ pentru direcția longitudinală și de $1,7\text{g/m}^2$ pe direcție transversală. Depășirea unei valori medii de 2 g/m^2 adeziv determină rigidizarea suportului papetar pentru ambele direcții și modificarea valențelor estetice ale hârtiei consolidate.

Influența presării după consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei

Pentru studiul influenței presării în timpul procesului de consolidare s-a utilizat hârtie office tipar de 50g/m^2 având o vechime de 60 de ani, fără importanță documentară și soluție de carboximetilceluloză 1%. După tratamentul de consolidare cu adeziv, hârtia a fost menținută la temperatura camerei până a ajuns la o umiditate de 30%, apoi a fost introdusă între două straturi de hârtie de filtru și sită metalică pentru a favoriza circulația aerului prin ansamblul format, modificându-se temperatura de uscare în intervalul $50-100\text{ }^\circ\text{C}$, iar presarea între $10-90\text{ g/cm}^2$, conform figurii 7.5

Pentru evaluarea influenței presării asupra procesului de consolidare s-a determinat numărul de duble îndoiri, lungimea de rupere și alungirea la rupere pe direcție longitudinală și pe direcție transversală.

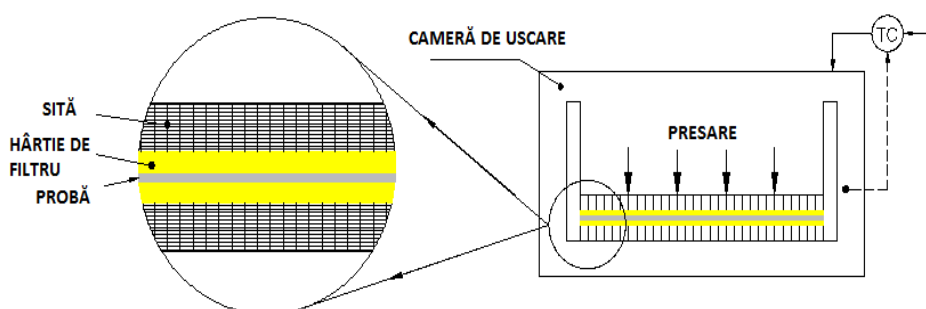


Figura 7.5. Schema instalației pentru controlul parametrilor procesului de consolidare

Tabelul 7.1.

Influența presării în timpul procesului de consolidare

Influența presării în timpul procesului de consolidare asupra numărului de duble îndoiri		
Presare g/cm²	Longitudinal	Transversal
Proba neconsolidată	6	3
Consolidată fara presare	7	4
10 g/cm ²	7	5
30 g/cm ²	10	5
50 g/cm ²	8	4
70 g/cm ²	8	4
90 g/cm ²	6	3

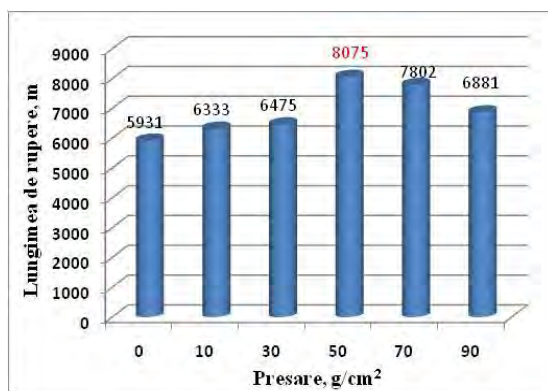


Figura 7.6. Influența presării asupra lungimii de rupere (longitudinal)

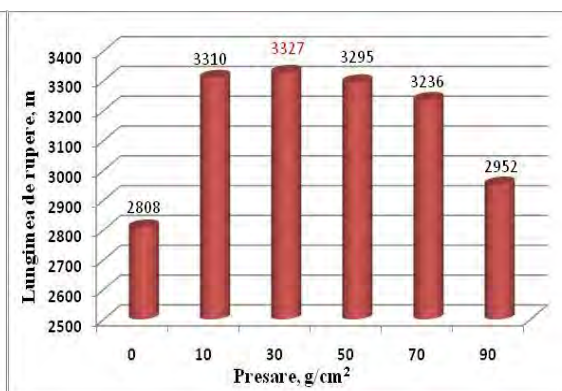


Figura 7.7. Influența presării asupra lungimii de rupere (transversal)

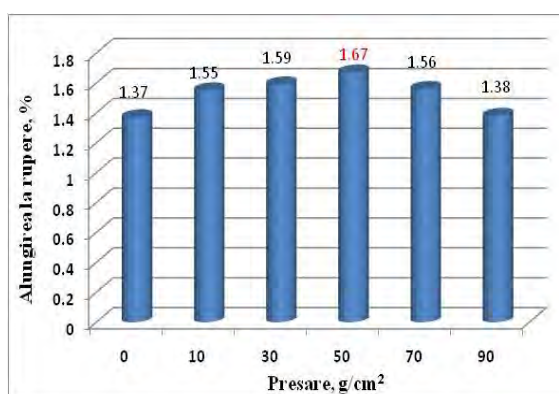


Figura 7.8. Influența presării asupra alungirii la rupere (longitudinal)

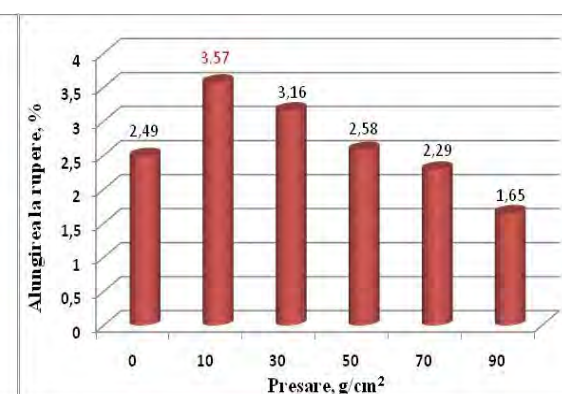


Figura 7.9. Influența presării asupra alungirii la rupere (transversal)

Utilizarea unor valori prestabilite ale presării, dependente de caracteristicile documentului care este consolidat, poate optimiza proprietățile fizico-mecanice ale acestuia:

-Creșterea numărului de duble îndoiri pe direcție longitudinală și transversală prin exercitarea unei valori a presării exercitate de maximum 40g/cm²;

-Creșterea lungimii de rupere și a alungirii la rupere pe directive longitudinală, până la o valoare a presării de 50g/cm²;

-Caracteristicile fizico-mecanice în direcție transversală scad la presări peste valoarea de 10g/cm².

Influența temperaturii de consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei consolidate

Pentru studiul influenței temperaturii asupra proprietăților fizico- mecanice, probele de hârtie tratate cu soluție de adeziv având umiditatea de 30% au fost introduse între hârtii de filtru și sită pentru a se permite circulația aerului, apoi au fost supuse uscării în etuvă timp de 20 minute, modificându-se temperatura în intervalul 50-100°C.

Valorile caracteristicilor obținute sunt prezentate în tabelul 7.2 și în fig. 7.9-7.12.

Tabelul 7.2.

Influența temperaturii de consolidare asupra numărului de duble indoiri

Influența temperaturii de consolidare asupra numărului de duble indoiri		
Temperatura °C	Longitudinal	Transversal
Probă neconsolidată	6	3
Consolidată 20°C	7	4
50°C	9	5
70°C	12	4
90°C	8	5
100°C	3	5

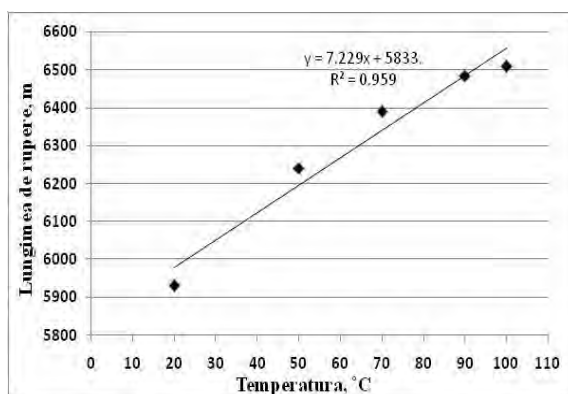


Fig.4.9. Influența temperaturii de consolidare asupra lungimii de rupere (longitudinal)

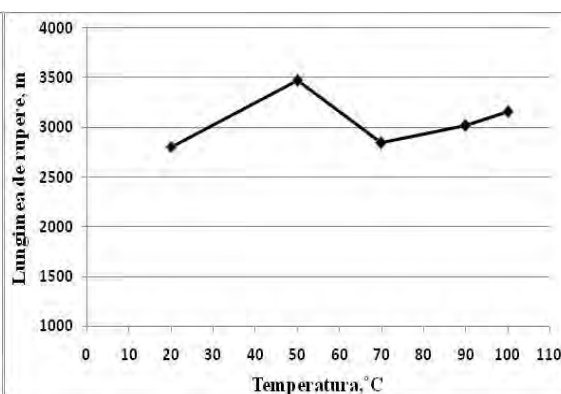


Fig.4.10. Influența temperaturii de consolidare asupra lungimii de rupere (transversal)

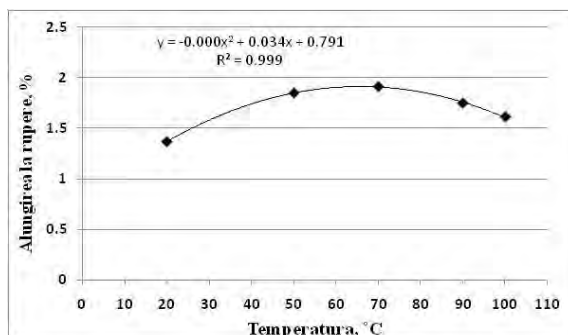


Fig.4.11. Influența temperaturii de consolidare asupra alungirii la rupere (longitudinal)

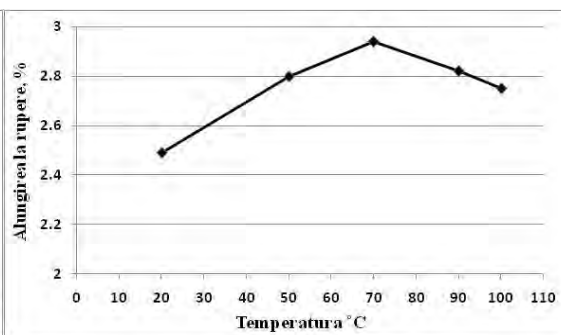


Fig.4.12. Influența temperaturii de consolidare asupra alungirii la rupere (transversal)

Pentru dobândirea unor valori optime pentru numărul de duble îndoiri, rezistența și alungirea la supere se recomandă temperaturi de 50-70°C în timpul procesului de consolidare.

Evaluarea reversibilității adezivilor utilizați pentru consolidarea hârtiei

Reversibilitatea (proprietatea unui polimer de a putea fi îndepărtat de pe suportul aplicat printr-o operație ulterioară de spălare) este o condiție esențială impusă adezivilor utilizați în procesul de consolidarea a cărților și documentelor pe suport papetar.

Modificarea proprietăților optice (opacitate, transparență) după tratamentele umede aplicate acestora ar putea oferi informații privitoare la reversibilitatea polimerilor utilizați pentru înclieiere sau pentru consolidare ca operație de conservare-restaurare.

Proprietățile optice ale hârtiei sunt influențate de natura celulozei, prezența pigmentilor, substanțelor de înclieiere, coloranților și a altor materiale auxiliare, precum și de condițiile de preparare a pastei și de formare a benzii de hârtie [70]. Fibrele de celuloză fiind transparente, opacitatea hârtiei este conferită de refracțiile multiple ale luminii la penetrarea ei prin acest material compozit. În consecință, prezența unui component suplimentar (ex., adezivul utilizat pentru consolidare) afectează transparența (sau opacitatea) hârtiei.

Caracteristicile optice determinate pentru hârtiile consolidate, inițial și după operațiile de spălare și îmbătrânire sunt următoarele:

Tabelul 5.30

Caracteristicile optice ale hârtiilor consolidate cu diferiți adezivi

Proba	R_w	R_b	R'_w	R'_b	Opacitate	Transparență
consolidate						
M	84.55	51.45	97.24	5.9	39.80	60.19
MC	83.35	49.55	97.24	5.9	39.16	60.83
CMC	86.3	50.5	97.24	5.9	37.39	62.60
m-MC	87.1	52.1	97.24	5.9	38.09	61.90
m-CMC	88	51	97.24	5.9	36.35	63.64
P	80.05	49.55	97.24	5.9	42.21	57.78
C	82.3	50.55	97.24	5.9	41.04	58.95
după spălare						
M	84.54	51.43	97.24	5.9	39.79	60.20
MC	83.47	48.02	97.24	5.9	37.70	62.29
CMC	83.87	47.47	97.24	5.9	36.87	63.12
m-MC	84.28	48.07	97.24	5.9	37.03	62.96
m-CMC	84.57	46.32	97.24	5.9	35.28	64.71
P	81.1	48.3	97.24	5.9	40.07	59.92
C	80.9	48.97	97.24	5.9	40.87	59.12

Tabelul 5.31.

Caracteristicile optice ale hârtiilor consolidate, îmbătrânite și spălate

Proba	R_w	R_b	R'_w	R'_b	Opacitate	Transparență
îmbătrânite						
M	86.62	54.2	97.24	5.9	40.42	59.57
MC	77.13	47.21	97.24	5.9	42.76	57.23
CMC	71.72	44.96	97.24	5.9	45.87	54.12
m-MC	77.37	46.25	97.24	5.9	41.63	58.36
m-CMC	72.93	46.64	97.24	5.9	46.35	53.64

P	75.14	47.63	97.24	5.9	45.11	54.88
C	74.99	47.51	97.24	5.9	45.14	54.85
după spălare						
M	86.61	54.2	97.24	5.9	40.43	59.56
MC	81.8	51.2	97.24	5.9	42.11	57.88
CMC	79.55	49.75	97.24	5.9	42.88	57.11
m-MC	80.7	48.25	97.24	5.9	40.39	59.60
m-CMC	81.15	51.1	97.24	5.9	42.64	57.35
P	76.9	48.3	97.24	5.9	44.04	55.95
C	77.65	48.05	97.24	5.9	43.07	56.92

unde: R_w -factorul de reflectanță a probei pe suport alb

R_b -factorul de reflectanță a probei pe suport negru

R^w -factorul de reflectanță pe alb (97,24%)

R^b -factorul de reflectanță pe negru (5,9%)

Modificarea transparenței după spălare a probelor consolidate, neîmbătrânite și îmbătrânite termic este prezentată în figura 7.21.



Figura 7.21. Transparența probelor spălate, înainte și după îmbătrânire

Dacă pentru hârtia martor nu se observă diferențe mari ale transparenței, pentru probele consolidate cu diferiți adezivi, neîmbătrânite și îmbătrânite termic și supuse operației de spălare se poate observa o modificare semnificativă a transparenței, dependentă de adezivul utilizat.

Dacă acesta nu este îndepărtat complet prin spălare, rămâne în porii hârtiei crescând omogenitatea optică (transparența) a acesteia.

S-a calculat un **factor de transparență** scăzând valoarea transparenței hârtiei consolidate, îmbătrânite și spălate din cea a probelor consolidate și spălate, considerând și contribuția adusă de proba martor. Mărimea lui (figura 7.22) ar putea evalua gradul de reversibilitate al adezivilor. Astfel, proba cu cel mai ridicat factor de transparență prezintă reversibilitatea cea mai scăzută

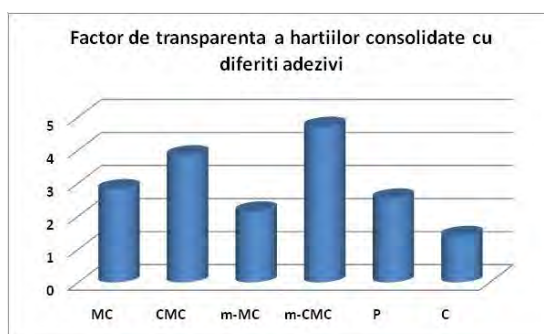


Figura 7.22.

Factorul de transparență calculat pentru adezivii de consolidare utilizați

În consecință, cea mai bună reversibilitate are guma de cireș iar cea mai scăzută: m-CMC.

În **CAPITOLUL 8** al tezei de doctorat sunt prezentate concluziile generale desprinse din analiza rezultatelor experimentale, referințele bibliografice (selectiv) și lista lucrărilor publicate în perioada 2008-2011.

Rezumatul tezei de doctorat respectă denumirea capitolelor, numerotarea figurilor, a tabelelor și a referințelor bibliografice din conținutul tezei.

CONCLUZII GENERALE

Capitolul 3

- Au fost caracterizate prin spectroscopie FTIR și C^{13} NMR gumele vegetale exudate din specia *Prunus piersica* (Prun) și *Prunus domestica* (Cireș) după o prealabilă purificare și fracționare.
- Principalii componenți identificați sunt arabinanul, xilanul, galactanul și acidul glucuronic.
- Analiza termogravimetrică a pus în evidență stabilitatea termică a gumelor exudate de prun și cireș, iar prin cuplarea analizei FTIR la TG/DTG s-au obținut informații despre compoziții rezultate în urma degradării.
- Procesul de purificare a gumelor exudate reduce semnificativ valorile $[\eta]$, consecință a modificării masei moleculare a polimerului. În același timp, se remarcă dependența caracteristicilor reologice de natura speciei lemnoase din care provin gumele exudate analizate. În acest context, guma exudată de prun are masă moleculară și (probabil) polidispersitate mai mari decât cea provenind din cireș.
- Proprietățile adezive ale gumelor vegetale purificate sunt sensibil mai ridicate decât cele ale gumelor nepurificate și se situează la același nivel cu cele ale adezivilor utilizați tradițional pentru consolidarea documentelor pe suport papetar (CMC și MC).
 - Rezistența adeziunii este proporțională cu cantitatea de adeziv utilizată.
 - Mecanismul de rupere în zona lipiturii este dependent de natura și gradul de purificare al gumei vegetale.

Capitolul 4

- În vederea dobândirii sau creșterii rezistenței la biodegradare s-a efectuat în sistem eterogen cianoetilarea CMC și MC. Producții de reacție au fost caracterizate prin analiză elementală, spectroscopie FTIR și C^{13} CP/MAS NMR și viscozimetrie.
- În urma reacției de cianoetilare a CMC și MC, solubilitatea se modifică direct proporțional cu raportul molar polimer/AN utilizat în reacție.
- Evoluția viscozității specifice reflectă scăderea hidrofiliei în cazul m-CMC sau creșterea acestei caracteristici pentru m-MC, simultan cu modificarea dimensiunii și conformației elementelor de curgere.
- Proprietățile adezive ale eterilor celulozici modificați sunt ușor diminuate în cazul m-MC și se reduc cu cca. 50% pentru m-CMC în comparație cu MC, respectiv CMC.

Capitolul 5

- S-a evaluat influența principalilor factori exogeni asupra comportării hârtiilor consolidate cu CMC, MC, eteri celulozici modificați prin cianoetilare (m-CMC, m-MC) și cu gume vegetale exudate din speciile *Prunus persica* și *Prunus domestica*.

- În acest scop a fost elaborată o metodologie de consolidare a suportului papetar care să asigure uniformitatea distribuției adezivilor în hârtie

- Hârtiile consolidate au fost supuse unor tratamente de îmbătrânire accelerată: termică, higrotermică și radiolitică, fiind determinate principalele caracteristici fizico-mecanice, chimice și cromatice ale acestora.

- În urma **tratamentului termic**, lungimea de rupere crește ușor, mai accentuat în primele 24 de ore de expunere, apoi rămâne constantă. Consolidarea hârtiilor cu gume exudate nu asigură un nivel al rezistenței la rupere similar celui conferit de eterii celulozici. El este dependent de masa moleculară a gumelor exudate.

- Lucrul mecanic la rupere al hârtiilor consolidate crește odată cu durata de îmbătrânire funcție de tipul de adeziv folosit, cu excepția hârtiei consolidate cu guma de prun și cireș precipitată (Pp, Cp).

- Modulul de elasticitate al hârtiilor consolidate scade evident în primele 24 de ore ale tratamentului termic, apoi rămâne relativ constant. Gumele exudate precipitate Cp și Pp conferă suportului papetar o creștere semnificativă a rigidității acestuia.

- Modulul de elasticitate reprezintă un criteriu mai sensibil de apreciere a comportării la îmbătrânire a hârtiei decât lungimea de rupere.

- Numărul de duble îndoiri crește aproape liniar cu durata procesului. Pentru hârtiile consolidate cu gume exudate purificate, rezistența la duble îndoiri se reduce aproape liniar în intervalul 0-72 ore de tratament higrotermic, dar rămâne la valori net superioare (duble) în comparație cu restul agenților de consolidare

- pH-ul extractului apos rămâne în domeniul alcalin, modificările constatate menținându-se în limita erorilor experimentale. Creșterea ușoară a valorilor pH-ului în cazul prezenței în sistem a gumelor exudate sugerează desfășurarea unor reacții de reticulare și (eventual) policondensare în timpul îmbătrânirii termice, cu reducerea numărului de grupe carboxil.

- **Îmbătrânirea higrotermică** a fost realizată în două variante: conform ISO 5630-3 din 1997 (la durate de expunere până la 72 ore) și conform ISO 5630/3-1986 (E) (expunere până la 30 zile).

- Varianta ISO 5630-3/1997:

- Lungimea de rupere crește după 24 h apoi rămâne constantă

- Numarul de duble indoiri a hârtiilor consolidate scade semnificativ pe toată perioada de îmbătrânire. Amploarea scăderii depinde de tipul de adeziv utilizat la consolidare.

- Modificarea modulului de elasticitate a hârtiilor consolidate este dependentă de tipul de adeziv folosit la consolidare

- pH-ul hârtiilor consolidate cu CMC se menține constant la valori de cca. 8,0 în primele 24 ore de îmbătrânire higrotermică, apoi se reduce continuu, rămânând însă în domeniul alcalin la sfârșitul intervalului. Hârtia consolidată cu MC nu-și modifică practic valoarea pH-ului extractului apos pe toată durata procesului de îmbătrânire higrotermică. Pentru hârtiile consolidate cu CMC, P, Pp, PMm, CMm pH-ul scade cu durata procesului, trecând în domeniul acid.

- Varianta ISO 5630/3-1986 (E):

- Prin expunere îndelungată la condițiile tratamentului higrotermic aplicat, rezistența la rupere a hârtiilor consolidate cu CMC se menține constantă timp de 336 ore, apoi se reduce cu cca. 10%. Deși cantitatea adeziv utilizată pentru consolidare este mult diminuată, performanțele eterului modificat prin cianoetilare (m-CMC) sunt similare în final cu cele ale polimerului nemodificat. Prin utilizarea MC modificată chimic (m-MC) rezistența la rupere

rămâne practic constantă pe întreg intervalul îmbătrânirii, fiind semnificativ mai ridicată decât cea conferită de MC.

- Numărul de duble îndoiri este dependent de tipul și cantitatea adezivilor utilizați. El scade cu durata de expunere higrotermică. În cazul m-MC se înregistrează un maxim după 168 ore de tratament. În condițiile experimentale abordate, contribuția eterilor celulozici modificați la îmbunătățirea performanțelor suportului papetar nu poate fi pusă la îndoială. Consolidarea hârtiei cu gume exudate asigură un nivel al rezistenței la duble îndoiri comparabil cu cel înregistrat pentru eterii celulozici consacrați.

- Conținutul de galben crește pentru toate probele analizate, în special pentru cele conținând CMC, m-CMC și gume exudate. Se consemnează o bună stabilitate a conținutului de galben la probele consolidate cu MC și m-MC.

O mai bună stabilitate a conținutului de galben la probele consolidate cu MC și m-MC. Gumele exudate și m-CMC conferă suportului papetar valori ridicate ale conținutului de galben, care se mențin pe toată durata tratamentului higrotermic.

- Indicele de alb scade în timpul îmbătrânirii higrotermice cu cca. 10 unități pentru proba martor și pentru hârtia consolidată cu MC și m-MC și cu 17 unități pentru cea consolidată cu CMC. Hârtia consolidată cu gume exudate prezintă valori mai scăzute ale indicelui de alb, atât înaintea îmbătrânirii, cât și după tratamentul higrotermic.

- **Îmbătrânirea radiolitică** a fost abordată în două variante: la lumină naturală și sub acțiunea radiațiilor UV, determinându-se, cu ajutorul coordonatelor de culoare în spațiul CIELab conținutul de galben și indicele de alb al hârtiilor consolidate.

- Expunerea la lumina naturală contribuie la creșterea diferenței de culoare a hârtiilor consolidate. Cu excepția probelor consolidate cu gume exudate, creșterea este practic ne semnificativă.

- Transformările chimice produse de radiațiile UV au determinat, pentru toate probele analizate, modificări de culoare, mai accentuate decât cele constatate sub acțiunea luminii vizibile. Eterii celulozici modificați prin cianoetilare, în special m-MC, exercită un efect stabilizator evident.

- Modificări semnificative ale diferenței de culoare s-au consemnat doar pentru hârtiile consolidate cu gume exudate

- **Comportarea hârtiilor consolidate sub acțiunea SO₂:**

- Se reduce rezistența la rupere și alungirea la rupere, atât pe direcție longitudinală cât și pe direcție transversală, pentru proba martor și probele consolidate cu eteri celulozici și gume vegetale. Proprietățile de rezistență a probelor consolidate cu eteri celulozici modificați rămân practic nemodificate, alungirea la rupere fiind diminuată cu 5%.

- Rezistența la duble îndoiri este ușor diminuată. Probele consolidate cu eteri celulozici modificați prin reacția de cianoetilare nu își modifică numărul de duble îndoiri pe durata tratamentului.

- În acord cu literatura de specialitate, că tratamentul în atmosferă de dioxid de sulf afectează foarte puțin proprietățile de rezistență ale hârtiei.

- Conținutul de galben al probelor consolidate prezintă o evoluție neuniformă. Cea mai scăzută valoare după durata maximă de tratament aparține probelor consolidate cu eteri celulozici modificați și cu eteri celulozici nativi, iar cel mai ridicat - hârtiilor consolidate cu gume exudate.

- Indicele de alb $W_{(Hunter)}$ nu se modifică semnificativ pentru hârtiile consolidate cu eteri celulozici modificați, dar scade cu cca. 10 unități pentru proba martor. Probele consolidate cu MC și m-MC prezintă cel mai ridicat indice de alb.

- Valoarea pH-ului extractului apos scade cu 1-2 unități pentru toate probele, proba martor fiind cea mai afectată. El rămâne totuși în domeniul alcalin. O bună stabilitate a pH-ului în condițiile expunerii la SO₂ gazos prezintă proba consolidată cu m-MC.

Capitolul 6

- Rezultatele experimentale obținute pentru testarea rezistenței la fungi a suportului papetar consolidat evidențiază faptul că dezvoltarea microorganismelor este dependentă de natura agentului de consolidare, stabilindu-se următoarea ordine de susceptibilitate la atac biologic: gume vegetale > eteri celulozici > eteri celulozici modificați prin reacție de cianoetilare. Rezistența cea mai bună la atac microbial pentru probele îmbătrânite higrotermic prezintă hârtiile consolidate cu m-CMC și m-MC.
- Testarea rezistenței la microorganisme direct pe mediul de cultură evidențiază faptul că eterii celulozici modificați chimic prin reacție de cianoetilare au o mai bună stabilitate la atacul biologic.
- În soluțiile gumelor vegetale exudate din speciile *Prunus piersica* și *Prunus domestica* se dezvoltă atac biologic după aproximativ o săptămână. Pentru eterii celulozici CMC și MC utilizați curent în operația de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar atacul biologic apare după 30 de zile, în cazul eterilor celulozici modificați chimic prin reacție de cianoetilare (m-CMC și m-MC) atacul biologic începe după o perioadă mai îndelungată: 37 zile pentru soluția de m-CMC și 42 zile pentru soluția de m-MC, demonstrând funcția de protecție a grupei funcționale $-C\equiv N$ introduse.
- Adaosul de agenți antifungici în soluțiile de CMC și MC (ciprofloxacina, respectiv actisept) inhibă semnificativ dezvoltarea microorganismelor pe suportul papetar.

Capitolul 7

- Sunt evaluate influența cantității de adeziv, a presiunii exercitate și a temperaturii de consolidare asupra proprietăților fizico-mecanice ale hârtiei consolidate.
- Lungimea de rupere crește cu adaosul de adeziv până la o valoare a acestuia de $2,5\text{g/m}^2$, apoi rămâne aproximativ constantă.
- Alungirea la rupere crește odată cu adaosul de adeziv până la o valoare a acestuia de $2,0 - 2,5\text{g/m}^2$ pentru direcția longitudinală și de $1,7\text{g/m}^2$ pe direcție transversală. Depășirea unei valori medii de 2g/m^2 adeziv determină rigidizarea suportului papetar pentru ambele direcții și modificarea valențelor estetice ale hârtiei consolidate.
- Proprietățile de rezistență ale hârtiei consolidate sunt maxime la aplicarea unei presiuni în timpul consolidării până la o valoare de 50g/cm^2 în direcție longitudinală și 30g/cm^2 pe direcție transversală.
- Pentru dobândirea unor valori optime pentru numărul de duble îndoiri, rezistența și alungirea la supere se recomandă temperaturi de $50-70^\circ\text{C}$ în timpul procesului de consolidare.
- Reversibilitatea reprezintă o condiție esențială impusă adezivilor utilizați în procesul de consolidare a cărților și documentelor pe suport papetar. Modificarea proprietăților optice (opacitate, transparență) după tratamentele umede aplicate acestora ar putea oferi informații privitoare la reversibilitatea polimerilor utilizați pentru înclieiere sau pentru consolidare ca operație de conservare-restaurare
- S-a calculat un factor de transparență pentru evaluarea gradului de reversibilitate a adezivilor. Cea mai bună reversibilitate prezintă guma de cireș, iar cea mai scăzută - carboximetilceluloza modificată prin cianoetilare.

Bibliografie selectivă

Cap.3

- [1] Malutan, T., V.I. Popa, *Chimia celulozei*, Editura Politehnicum Iași, 2008.
- [2] Cuia, S.W., Phillips, G.O., Blackwell B., Nikiforuk J., *Spectroscopic characterisation of Acacia senegal SUPERGUM™ Arabic*, Food Research Program, Agriculture and Agri-Food Canada, Ottawa 2006.
- [3] Figueiro, S.D., Goes, J.C., Moreira, R.A., Sombra, A.S.B., *On the physicochemical and dielectric properties of glutaraldehyde cross-linked galactomannan-collagen films*, Carbohydrate polymers, 56, 313-320, 2004.
- [4] Kumar, V., Tiwary, A.K., Kaur, G., *Investigations on chitosan-carboxymethyl guar gum complexes interpolymer complexes for colon delivery of fluticasone*, International Journal of Drug Delivery, 2, 242-250, 2010.
- [5] Caruso, S., *Caratterizzazione ed Invecchiamento di Leganti Pittorici a Base di Gomme Vegetali*, Teză de doctorat, Università Degli Studi di Torino, Facoltà di Scienze M.F.N., 2006.
- [6] Filippove, M. P., *Practical infrared spectroscopy of pectic substances*, Food Hydrocolloids, 6, 115-142, 1992.
- [7] Atalla, R.H., VanderHart, D.L., *The role of solid state C^{13} NMR spectroscopy in studies of the nature of native celluloses*, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, vol.15, 1-19, 1999.
- [8] Nep, E.I., Conway, B.R., *Characterization of Grewia Gum, a Potential Pharmaceutical Excipient*, Journal Excipients and Food Chemistry, 1, 53-62, 2010.
- [9] Catherine Renard, M.G.C., Jarvis M.C., *A Cross-Polarization, Magic-Angle-Spinning, ^{13}C -Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Polysaccharides in Sugar Beet Cell Walls*, Plant Physiology, 119, 1315-1322, 1999.
- [10] Teleman, A., Larsson, T., Iversen, T., *On the accessibility and structure of xylan in birch kraft pulp*, Cellulose, 8, 09-215, 2001.
- [11] Ha, M. Ann., Vietor, R.J., Jardine, G.D., Apperley, D.C., Jarvis, M.C., *Conformation and mobility of the arabinan and galactan side-chains of pectin*, Phytochemistry, 66, 1817-1824, 2005.
- [12] Bilan, M.I., Vinogradova, E.V., Shashkov, A.S., Usov, A.I., Zelinsky, N.D., *Structure of a highly pyruvylated galactan sulfate from the Pacific green alga *Codium yezoense* (Bryopsidales, Chlorophyta)*, Carbohydrate Research, 342, (3-4), 586-596, 2007.
- [13] Lambert, J.B., Santiago-Blay J.A., Anderson, K.B., *Chemical Signatures of Fossilized Resins and Recent Plant Exudates*, Angewandte Chemie International Edition, 47, 968-9616, 2008.
- [14] Dourado, F., Cardoso, S.M., Silva, A.M.S., Gama, F.M., Coimbra, M.A., *NMR structural elucidation of the arabinan from *Prunus dulcis* immunobiological active pectic polysaccharides*, Carbohydrate Polymers, 66, 27-33, 2006.
- [15] Ruseckaite, R., Jimenez, A., *Thermal degradation of mixtures of polycaprolactone with cellulose derivatives*, Polymer Degradation Stability, 81, (2), 353-358, 2003.

[16] Culegere de Standarde, Celuloze, Hârtii și Cartoane, STAS 9497-74, *Determinarea rezistenței termosudurii*, vol.2, 1997.

Cap.4

[1] Feller, R.L., Wilt M., *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation, Research in Conservation*, vol. 3, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, USA, 1990.

[2] Heinze, T., Liebert T., *Unconventional methods in cellulose functionalization*, Program Polymer Science, 26, 1689-1762, 2001.

[3] Rozmarin, GH., Popa V.I., Grovu, I. M, Doniga, E., *Chimia Compusilor Macromoleculari și Chimia Lemnului, Metode de Analiză*, Institutul Politehnic Iași Facultatea de Tehnologie Chimica Iași 1984.

[4] Zhou, a. Qian Li., a. Yongbo Song,a. Lina Z. and Xiaoyan L., *A facile method for the homogeneous synthesis of cyanoethyl cellulose in NaOH/urea aqueous solutions*, Journals Polymer Chemistry, 1, 1662-1668, 2010.

[5] Zhou, J., Zhang, L., Deng and Wu, X.Q., *Journal Polymer Science., Part A: Polymer Chemistry*, 237, 380-384 2004.

[6] Zhou, J., Qin, Y., Liu, S. and Zhang, L., *Homogenous Synthesis of Hydroxyethylcellulose in NaOH/Urea Aqueous Solution*, *Macromolecuole Bioscience*, 6, (1), 84-89, 2006..

[7] Qi, H., Liebert, T., Meister, F. and Heinze, T., *Homogenous Carboxymethylation of Cellulose in the New Alkaline Solvent LiOH/Urea Aqueous Solution*, *Macromolecular Symposia, Special Issue: Utilization of Lignocellulosic Materials*, 294, (2), 125-132, 2010.

[8] Simionescu, C, Feldman, D., Ciubotariu, M.H. ,*Celuloze Grefate cu Poliacrilonitril*, Al-II-lea Simpozion de Chimia și Tehnologia Celulozei și Hârtiei, Iași 27-30 septembrie, 360-367, 1965.

[9] Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I., *Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review*, *Polymer Engineering Science*,49, (7), 1252-1272, 2009.

[10] Y. Huang, J. Loos, Y. Yang and J. Petermann, *Macromolecular Cholesteric Order Observed by Electron Mycroscopy*, *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 36, (3), 439-445, 1998.

[11] Y. Dong, Y. Qing and Y. Huang, *Textures and Disclinations in the Cholesteric Liquid-Crystalline Phase of a Cyanoethyl Chitosan Solution*, *Journal Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 36, (20), 980-986, 2000.

[12] Hassan, M.L., EL-Wakil, N.A. and Sefain, M., *Thermoplasticization of bagasse by cyanoethylation*, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, (11), 1965-1978, 2001.

[13] **Petrea, P.**, Malutan, T. și Ciovică, S., *Proprietati reologice ale suportului papetar consolidat cu eteri celulozici modificati*, *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi Tomul LVII (LXI) fascicolul 2*, 173-185, 2011.

Cap.5

[31] Strofer-Husa,E., *Experimental measurement: interpreting extrapolation and prediction by accelerated aging*, *Restaurator*, 11, 254-266, 1990.

- [32] Bansa H., *Accelerated Aging Tests in Conservation Research: Some ideas for a Future Method*, Restaurator, 13, 114-137, 1992.
- [33] Luner, P., *Paper permanence*, Tappi 52, 796-805, 1969.
- [34] Bansa, H., Hofer, H.H., *Die Aussagekraft einer kunstlichen Alterung von Papier fur Prognosen uber seine Benutzbarkeit*, Restaurator, 6, 21-60, 1984.
- [35] Bansa, H., Hofer, H.H., *Die Beschreibung der benutzbarkeitsqualitat gealterter Papiere in Bibliotheken und Archiven*, Das Papier, 34, 348-355, 1980.
- [36] **Petrea P.**, Ciolacu, F and Ciovică, S., *The Evaluation Of Some Consolidation Agents Applied in The Conservation of Graphical Documents*, European Journal of Science and Theology, 6, (1), 67-75, 2010.
- [37] Ursescu, M., Nichita, P., Ciovică, S., *Influenta cernelurilor metalogalice asupra degradarii manuscriselor pe suport celulozic. Aspecte reologice*, Celuloza și Hartie, 58, (1), 19-26, 2009.
- [38] *Evaluation Strategy Paper Preservation Systems* February 12, Lithium Division 449 North Cox Road Box 3925 Gastonia North Carolina 1990.
- [39] Snyder, L.W. and Carson, F.T., *A Study of the M.I.T. Paper Folding Tester*, Paper Trade Journal , 22, (96) 260-277, 1933.
- [40] Zarubica, A.R., Miljkkovic, M.N., Tomic, V.B., *Colour parameters whiteness indices and physical features of marking paints for horizontal signalization*, Facta Universitatis, Series: Physcs, Chemistry and Technology, 3, (2), 205-216, 2005.
- [41] TAPPI: T 562 om-05: *CIE whiteness and tint of paper and paperboard*.
- [42] Paulson, M., Ragauskas, A.J., *Chemical modification of lignin-rich paper*. Part 9: Effect of dry heat on the accelerated yellowing of untrated and acetylated high-yeld pulps, IPST Technical Paper Series, 729, 1-5, 1998.
- [43] Bukovsky, V., *The influence of light on ageing of newsprint paper*, Restaurator, 21, 55-76, 2000.
- [44] Luner, P., *Evaluation of paper permanence*, Wood Science Technology, 22, 81-97, 1988.
- [45] Bennett, B.G., Kretzschmar J.G., Akland, G.G., and Koning, H.W., *Urban air pollution worldwide*, Environmental Science and Technology, 19, 298–304, 1985.
- [46] DeKoning, H.W., Kretzschmar, J.G., Akland G.G., and Bennett, B.G., *Air pollution in different cities around the world*, Atmospheric Environment, 20, 101-114, 1986.
- [47] Jarrell, T.D., Hankins, J.M., and Veitch, F.P., *Deterioration of books and record papers*, USDA Technical Bulletin 541, Washington, D.C.:U.S. Department of Agriculture, 1936.
- [48] Edwin, L.W., & Grosjean, D., *The effect of temperature, light and some transitional metal ions on the sorption of sulphur dioxide by paper*, Journal of Applied Chem. Biotechnol, 23, 407-452, 1992.
- [49] Havermans, J., *Effect of Air Pollutants on the Accelerated Ageing of Celullose-based Materials*, Restaurator, 16, 209-233, 1995.
- [50] Floreal, D., *A pollution Chamber for the Accelerated Deterioration of Materials*, Restaurator, 17, 193-302, 1996.

- [51] Floreal, D., Francoise, F.L., *The effect of Pollution on the Deacidified Paper*, Restaurator, 11, 179-207, 1998.
- [52] Begin P., Deschatelets S., Gunagul N., Irachi J., kminska E., Woods D., Zou X., Restaurator, 20, (1), 1-55, 1999.
- [53] Johansson, A., Lennholm, H., *Influences of SO₂ and O₃ on the ageing of paper investigated by in situ diffuse reflectance FTIR and time-resolved trace gas analysis*, Applied Surface Science, 161, 163-169, 2000.
- [54] Johanson, A., Kolseth, P., Lindqvist, O., *Uptake of Air Pollutants by Paper*, Restaurator, 21, (3), 117-185, 2000.
- [55] Ardelean, E., Cozma, D., Nicu, R., Bobu, E., *Influența diferiților aditivi de consolidare asupra degradării acide a documentelor pe suport papetar*, Celuloză și Hartie, 58, (3), 22-30, 2009.
- [56] Bukovsky, V. *Drevity papier na dennom svelte*. In: XI. Seminar restauratoru a historiku litomerice, 141-150, 2007.
- [57] Vavrova P., Kotlik P., Durovic M., Brezova B., *Post Irradiation Effect The Influence of visible Light on Archival Documents*, Papier Restaurierung, 9, (4), 67-79, 2008.
- [58] Durovic M., *The effect of light and ultraviolet radiation on archive documents*. Final Report on work a grant. Stat central Archives in Prague, 2001.
- [59] Michalski, S.S., "Towards Specific Lighting Guidelines"; "A Light Damage Slide Rule," CCI Notes 2/6, Canadian Conservation Institute, Ottawa (1989); and Karen M. Colby, "A Suggested Exhibition/Exposure Policy for Works of Art on Paper" (available at The Lighting Resource website: <http://www.lightresource.com/>).
- [60] Henriks, K.B., *Stability and presevrvation of Archives Media: Paper, Photographic Materials and Magnetic Recordings*, In 7th international Congress of Restorers of Graphic Art. Uppsala 1991.
- [61] [URL:http://www.lightresource.com/policy 1.html](http://www.lightresource.com/policy 1.html)
- [62] Muresan, R., Muresan A., *Evaluarea modificărilor de culoare pe materiale tratate in plasma rece in :Plasma rece în tratamentul materialelor: de la fundamental la aplicatii*, M.I.Totolin, M.Neamtu, G.E.Ionid (eds) Editura performantica Iași, 2007.
- [63] Ursescu, M., *Cercetari privind influența cernelurilor și pigmenților asupra stării de conservare a unor manuscrise vechi*, Teza de doctorat, Universitatea Tehnică GH.Asachi. din Iași, facultatea de inginerie Chimică și Protecția Mediului, 2010.
- [64] Moldoveanu, A., *Conservarea preventivă a bunurilor culturale*, vol I Bucuresti 1998, p.94.
- [65] Feller,R.L., *Control of deteriorating Effect of Light on Museum Objects*, Museum, 17, 57-98, 1964.
- [66] Feller, R.L., *The Deteriorating Effect of Light on Museum Objects*, Museum New, 43, (3), 1964..
- [67] Banks, P., *Environmental Conditions for the Storage of Paper-Based Records*, Proceedings of Conservations in Archives, International Symposium, Ottawa Canada, 1988. Paris: International Council on Archives, 77-88, 1989.

[68] Catalog Consumabile accesorii Phillips 2000-2002.

[69] Banu, M., Contribuții la studiul proceselor de îmbătrânire a hârtiei și modalități de creștere a durabilității ei, Teza de doctorat, Universitatea tehnica GH.Asachi. Iași Facultatea de Chimie Industrială 1998.

[70] Luner, P., *Paper Permanence*, *Tappi Journal*, 52, (5), 796-805, TAPPI Standard 453, 1969.

Cap.6-7

[14] Amaral L., Viveiros, M., Molnar, J., Antimicrobial activity of phenothiazines, *In Vivo*, 18,(6) 725-731, 2004.

[15] Clark, N.M., Hershberger, E., Zervosc, M.J., and Lynch, III J.P, *Antimicrobial resistance among gram-positive organisms in the intensive care unit*. *Current Opinion in Critical Care* , 9, 403-412, 2003.

[16] Drlica, K., Zhao, X. K, *DNA Gyrase, Topoisomerrase IV, and the 4-quinolones*, *Microbiological Molecular Biology*, 61, (3), 377-392, 1997.

[4] Poppel, E., *Rheologie und Elektrokinetische Vorgange in der Papiertechnologie*, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1997.

LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE 2008-2011

A. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE ISI

1. **Puiu Petrea**, Florin Ciolacu, Sorin Ciovică, „*The evaluation of some consolidation agents applied in the conservation of graphical documents*”, *European Journal of Science and Theology*.ISSN 1841-0464, March 2010, vol.6, No.1, p.67-75.

2. Ana-Maria Vlad, Marta Ursescu, Teodor Măluțan, **Petrea Puiu**, Sorin Ciovică, „*Regional Stylistic and Technical Variations In Some Romanian Manuscripts*”, *European Journal of Science and Theology*. ISSN 1841-0464, March 2011, vol.7, No.1, .91-102.

3.**Puiu Petrea**, Sorin Ciovică, „ *Graphic Documents Behavior During Thermal and Hygrothermal Aging*” *European Journal of Science and Theology*. ISSN 1841-0464, 2011 in print.

4. **Puiu Petrea**, Gina Amărioarei, Nicolae Apostolescu, Adrian Cătălin Puițel, Sorin Ciovică, „*Some Aspects of the characterization vegetable gums: Prunus Persica (plum), Prunus Domestica (cherry)* ”, *Cellulose Chemistry and Technology*. ISSN 0576-9787, ıregistrată cu numarul 4518 2011, in print

B. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN REVISTE RECUNOSCUTE CNCSIS ȘI VOLUME ALE MANIFESTĂRILOR ȘTIINȚIFICE

1. Gina Amarioarei(Iftimie), **Puiu Petrea**, Maria Lungu, Sorin Ciovică, „*Gume naturale:Clasificare, caracterizare, aplicatii*”, *Celuloză și Hârtie*, vol.58, No.4/2009, p.30-37.

2. **Puiu Petrea**, Theodor Maluțan, Sorin Ciovică, „*Rheological Properties of Paper Support Reinforced With Modified Cellulose Ethers*”, *Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tomul LVII (LXI), Fasc. 2, 2011, p.185-192.*

3. **Puiu Petrea**, Florin Ciolacu, Sorin Ciovică, „*Influence of Some Consolidation Parameters on The Rheological Properties of Grafical Documents*”, *The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*, ISBN 978-937-621-306-9, Proceedings 8-10 septembrie 2010, p.202-206.

4. **Puiu Petrea**, Florin Ciolacu, Sorin Ciovică, „*Testarea proprietăților adezive ale gumelor vegetale exudate din speciile prunus domestica și prunus avium în vederea utilizării acestora la*

consolidarea documentelor, Conservarea și Restaurarea Patrimoniului Cultural, Volumul X, Iași 2010 TABOR, p.80-88.

C. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE, CONFERINȚE, SIMPOZIOANE

a) naționale

1. G. Dumitrașcu, O. Melinte, **P. Petrea**, Th.Maluțan, S.Ciovică, „*Contribuții la caracterizarea stării de conservare a cărților din biblioteci și arhive*”, comunicare susținută în cadrul Sesiunii științifice studentești “Bioresurse și biomateriale în contextul dezvoltării durabile” organizată de Catedra de Polimeri Naturali și Sintetici a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, mai 2009.

2. **Puiu Petrea**, Florin Ciolacu, Sorin Ciovică, „*Shearing stress of the vegetable gum applied in consolidation graphic documents*”, Lucrare susținută în cadrul zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului- poster, noiembrie 2009.

3. **Puiu Petrea**, Theodor Malutan, Sorin Ciovică, „*Proprietăți reologice ale suportului papetar consolidat cu eteri celulozici modificați*”, Lucrare susținută în cadrul zilelor Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului- prezentare, noiembrie 2010.

b) internaționale

1. **Puiu Petrea**, Florin Ciolacu, Sorin Ciovică, „*Influence of Some Consolidation Parameters on the Rheological Properties of Grafical Documents*”, poster, The 14th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology, 8-10 septembrie 2010, p.202-206.

2. M. Ursescu, P. Nechita, P. Petrea, C. Malutan and S. Ciovică, *The influence of some reconstructed Romanian gall-inks on the rheological properties of paper, Works of Art & Conservation Science Today, November 26-28, 2010, Thessaloniki, Greece*