

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00667

(22) Data de depozit: 17/09/2015

(41) Data publicării cererii:
30/05/2016 BOPi nr. 5/2016

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, BD.PROF.D.
MANGERON NR.67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• BOBU ELENA, STR. ANASTASIE PANU
NR.15, BL. GHICA VODĂ, SC.2C, ET.6,
AP.21, IAȘI, IS, RO;
• CIOLACU FLORIN,
ALEEA TRANDAFIRILOR NR.11, IAȘI, IS,
RO;
• NICU RALUCA, STR. TRAIAN, BL. 245,
SC.A, ET.3, AP. 16, VASLUI, VS, RO;

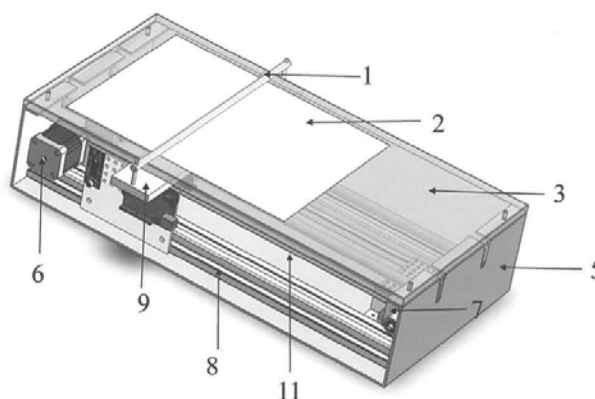
• OBROCEA PAUL, STR. HANCIUC NR. 8,
BL. 351, SC. B, ET. 1, AP. 4, IAȘI, IS, RO;
• MĂLUȚAN TEODOR, STR. CICOAREI
NR. 13C, SAT VALEA ADÂNCĂ,
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO;
• BĂLAN TUDOR-VASILE,
STR. 1 DECEMBRIE NR. 25, BL. 3, SC. E,
ET. 2, AP.10, HUȘI, VS, RO;
• ARDELEAN ELENA, STR. LUCA ARBORE
NR. 32, BL. 523, SC. B, ET. 3, AP. 15, IAȘI,
IS, RO;
• MELNICIUC-PUICĂ NICOLETA,
STR. GHEORGHE DOJA NR. 13, BL. 825,
SC. B, ET. 3, AP. 15, IAȘI, IS, RO

(54) MATERIALE MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE CHITOSAN
ȘI PROCEDEU DE APLICARE ÎN CONSERVAREA
PATRIMONIULUI PE SUPORT PAPETAR

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale funcționale pe bază de chitosan, și la o metodă de aplicare a acestora pe suport papetar, utilizată în domeniul de conservare-restaurare a patrimoniului documentar. Materialele conform invenției sunt derivați de chitosan obținuți prin tratarea chitosanului, în funcție de masa moleculară, cu o alchil-aldehidă cu lanț alchil C8-C12, cu acid monocloracetic în mediu alcalin, eventual cu o sare cuaternară de amoniu. Metoda conform invenție constă în aplicarea, în 2...3 straturi succesive, de gramaj controlat, de carboximetilchitosan sau chitosan cuaternar, peste care se aplică uniform aceeași cantitate de alchil-chitosan, cu un aplicator semiautomat ce realizează o aplicare controlată a cantității de polimer preluată pe unitate de suprafață, și o aplicare uniformă a depunerii multistrat rezultată pe suprafața suportului celulozic. Aplicatorul conform invenției este format dintr-o baghetă (1) de egalizare ce se deplasează prin translație pe o sanie (9) culisantă, antrenată de un motor (6) pas cu pas, de-a lungul unui suport (2) papetar plasat pe o masă (3) de tip placă de sticlă, cu suprafața netedă, în care parametrii de funcționare sunt reglați cu un sistem de control electronic.

Revendicări: 9
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



MATERIALE MULTIFUNCȚIONALE PE BAZĂ DE CHITOSAN ȘI PROCEDEU DE APLICARE ÎN CONSERVAREA PATRIMONIULUI PE SUPORT PAPETAR

Invenția se referă la materiale multifuncționale pe bază de chitosan, destinate operațiilor de conservare durabilă a patrimoniului pe suport papetar ce pot fi utilizate și la obținerea unor sortimente de hârtie specială, și la un procedeu nou de aplicare a acestora în operații de conservare-restaurare a patrimoniului documentar.

O mare parte a documentelor istorice și artefactelor pe suport din hârtie se deteriorează în timp și în final pot să dispară din patrimoniul cultural datorită acțiunii simultane a mai multor factori de natură fizică, chimică și biologică. Acțiunea în timp a factorilor de degradare este definită ca un *proces de îmbătrânire* a hârtiei, în urma căruia obiectele își modifică starea de conservare, structura, compoziția, forma, iar proprietățile fizico-mecanice se diminuează progresiv. Pentru a păstra bunurile culturale scrise în forma lor originală nu numai pentru utilizatorii contemporani, ci și pentru generațiile viitoare, manuscrisele, arhivele și cărțile trebuie să fie expuse/depozitate într-o manieră durabilă, iar instituțiile responsabile cu depozitarea și utilizarea lor trebuie să efectueze în mod continuu operații de conservare.

Curent, conservarea documentelor pe suport papetar implică tratamente curative și de restaurare, așa cum sunt dezinfectia, curățirea umedă, dezacidificarea și aplicarea de materiale de reîncliere și/ sau de consolidare. Reînclierea se referă la operația de înlocuire a agentului de încliere pierdut de-a lungul vieții hârtiei suport, iar consolidarea la recuperarea integrității documentului și îmbunătățirea rezistenței mecanice a suportului papetar prin aplicarea agenților de legare. Ambele operații au ca obiectiv final prelungirea vieții utile a documentului și în practica curentă se suprapun în mare parte cu privire la materialele utilizate și metodele de aplicare a acestora.

Lista materialelor de reîncliere (AIC, 2015) include în mare parte agenți de încliere la suprafață, utilizați în trecut sau în prezent la fabricarea hârtiei, respectiv gelatina, amidonul, derivații de celuloză solubili în apă sau în solvenți organici, alcoolul polivinilic și emulsii de alchil-dimer-cetene (AKD). Cu excepția AKD, care este un aditiv de hidrofobizare a suprafeței fibrelor, toate celelalte materiale se regăsesc și pe lista materialelor pentru consolidare și au ca efecte principale îmbunătățirea indicilor de rezistență și a capacității de manipulare, realizarea unei bariere la absorbția gazelor poluante și îmbunătățirea aspectului. În esență, reînclierea ca operație în procesul de restaurare a documentelor și cărților se aplică pentru următoarele scopuri: 43% - creșterea rezistenței; 23,7% - protecție generală; 22,8% –

pregătire pentru restaurarea picturilor; 21,5% - îmbunătățirea manipulării; 18,3% - îmbunătățirea aspectului și texturii (Henry, 1986).

Eterii de celuloză sunt cele mai utilizate materiale de reîncliere / consolidare deoarece prezintă compatibilitate structurală cu celuloza (componentul principal al hârtiei) și pot realiza consolidarea prin legături de hidrogen și forțe de adeziune, conducând la îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică importanți pentru capacitatea de manipulare a hârtiei, fără a produce modificări de aspect perceptibile. Efectul de reîncliere este rezultatul umplerii porilor de la suprafața hârtiei și realizarea unei bariere la absorbția gazelor, posibil și o ușoară limitare a vitezei de absorbție a apei. Deși tratamentul nu este reversibil în sensul real al posibilității de îndepărtare totală a materialului depus, tratamentele ulterioare de conservare-restaurare nu sunt afectate datorită compatibilității structurale cu celuloza. Dintre eterii de celuloză, metilceluloza-MC și carboximetilceluloza-CMC au cea mai largă utilizare în practica curentă de reîncliere/consolidare a documentelor pe suport papetar deoarece sunt derivații de celuloză cu cea mai mare stabilitate în timp (Oprea, 2009).

În ciuda atuurilor incontestabile ale eterilor de celuloză față de alți polimeri naturali (amidon, gelatină, gume vegetale) sau polimeri sintetici (polialcool vinilic, polimeri acrilici, ș.a), aceștia au eficiență limitată în conservarea pe termen lung a documentelor papetare. Datorită caracterului lor higroscopic, eterii de celuloză nu pot realiza efectiv reînclierea hârtiei, care în sens real ar însemna hidrofobizarea parțială a suprafeței fibrelor (Ardelean et. al, 2009; Dobroussina et. al, 1996). Totodată, prin natura ei hârtia este "bioreceptivă", respectiv are capacitatea de a fi colonizată de organisme vii. Bioreceptivitatea se datorează higroscopicității hârtiei (structură poroasă cu suprafață hidrofilă) și compoziției acesteia, care reprezintă o sursă de carbon din abundență pentru microorganisme. În consecință, consolidarea cu eteri de celuloză nu poate oferi o barieră reală la acțiunea de degradare a bacteriilor și fungilor (Sequeira S. et. al, 2012).

Pe de altă parte, încercările de a elimina dezavantajele eterilor de celuloză (caracterul higroscopic și sensibilitatea la atacul microbial) prin utilizarea unor rășini pe bază de polimeri sintetici, testate în restaurare începând cu secolul al 20-lea, nu s-au dovedit a fi cele mai bune alternative. Rășinile sintetice conferă caracter hidrofob suprafeței, dar efectul de "încliere" (eliminarea curgerii lichidelor prin pori) este rezultatul "sigilării" porilor de la suprafață printr-un tratament ireversibil, care modifică substanțial aspectul și proprietățile suportului papetar original. Totodată, aplicarea foliilor sintetice prin laminare sau impregnarea cu rășini sintetice/semisintetice sub formă de topitură implică temperatură și presiune ridicată (ex: temperatura de presare este 90°C în cazul acetatului de celuloză și de 115°C pentru

polietilenă), condiții care pot afecta structura suportului papetar sau chiar pot produce defecte estetice ireversibile (Bansa & Ishii, 1997). Procedul "Parylen", constând în formarea la suprafața fibrelor celulozice a unui film fin de polimer (poli-p-xilen) prin polimerizare *in situ* a monomerului în fază gazoasă, apare ca cel mai apropiat de înclieirea propriu-zisă deoarece realizează hidrofobizarea suprafeței fibrelor. Dar, la fel ca în cazul altor procese de polimerizare *in situ* (ex. copolimerizarea grefată cu monomeri acrilici), tratamentul nu este reversibil și modifică aspectul și gramajul hârtiei, iar în cazul hârtiei din pastă mecanică de lemn scade considerabil rezistența la îmbătrânire (Martuscelli, 2008). Din aceste motive profesioniștii în conservare recomandă ca aplicarea tratamentelor pe bază de polimeri sintetici să se facă numai în cazul lucrărilor care prezintă un grad de degradare avansat și pentru care un astfel de tratament reprezintă unica soluție.

În esență, principalele dezavantaje și limite ale materialelor clasice de reînclieiere/consolidare sunt: a) pentru polimeri naturali și în particular eterii de celuloză - caracterul higroscopic și sensibilitatea la atacul microbial al acoperirilor, care creează condiții de degradare fizico-chimică și bio-chimică a documentelor și respectiv, accelerează procesul de îmbătrânire în timp; b) în cazul polimerilor sintetici – modificarea sensibilă a structurii și a aspectului documentului, ireversibilitatea tratamentului și chiar imposibilitatea unor intervenții ulterioare fără modificări sensibile ale documentului.

Limitele de aplicare ale derivaților de celuloză, care sunt materialele cele mai compatibile cu suporturile celulozice, arată că este necesară o abordare interdisciplinară a proceselor de restaurare, astfel încât tratamentele de reînclieiere/consolidare să producă și efecte protective (Baglioni P. et. al, 2013; Havlínova B. et. al, 2009). În sensul acestor concepte noi, chitosanul care este un aminopolizaharid liniar, cu structură similară cu cea a celulozei și singurul polimer natural cu încărcare cationică, este tot mai mult studiat pentru aplicații ca aditiv multifuncțional în fabricarea hârtiei și de asemenea, a stârnit interesul pentru restaurarea obiectelor de patrimoniu pe suport organic.

Chitosanul este considerat unul din materialele viitorului deoarece se obține din resurse regenerabile (în principal din deșeuri de cochilii rezultate la prelucrarea crustaceelor), este biocompatibil, biodegradabil, non-toxic, are proprietăți antimicrobiane și are potențial de modificare chimică pentru cele mai diverse aplicații (Dutta P. K. et. al, 2004). Principalele particularități chimice și structurale ale chitosanului, care prezintă interes în fabricarea hârtiei și în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar, sunt: afinitatea structurală față de fibrele celulozice și capacitatea de a forma legături de hidrogen și respectiv, de îmbunătățire a proprietăților de rezistență mecanică a hârtiei; încărcare cationică naturală care favorizează

interacțiunile electrostatice cu fibrele celulozice ce prezintă încărcare superficială negativă; capacitatea de a forma filme transparente, cu proprietăți antimicrobiene și de barieră la absorbția gazelor.

Posibilitatea utilizării chitosanului la fabricarea hârtiei a fost raportată pentru prima dată în 1936, dar ulterior cercetările au fost relativ sporadice și aplicațiile aproape inexistente până la sfârșitul secolului al XX-lea. În prezent, cercetările privind aplicațiile potențiale ale chitosanului la fabricarea hârtiei vizează diferite procese tehnologice, dar mai ales îmbunătățirea unor proprietăți (ex. proprietăți de rezistență mecanică, proprietăți de tipar) sau dezvoltarea unor proprietăți noi, cum ar fi barieră la gaze și vapori de apă, proprietăți antistatice sau antimicrobiene. Unele din aceste aplicații au făcut obiectul unor brevete de invenții, care sunt citate în continuare:

Brevetul US 2712507, publicat în 1955, este primul din acest domeniu și se referă la utilizarea chitosanului în obținerea unui sortiment de hârtie copiativă fără carbon.

Brevetul US 3770673 A (noiembrie 1973) revendică aplicarea în masă a chitosanului grefat cu monomeri acrilici pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice a hârtiei; în același scop, brevetul US 4102738 A (iulie 1978) propune utilizarea chitosanului la fabricarea hârtiei miez pentru carton ondulat. De asemenea, brevetul WO 2005118952 A1 (decembrie 2005) se referă la obținerea chitosanului prin hidroliza alcalină a biomasei și aplicarea acestuia la fabricarea hârtiei ca aditiv de deshidratare și creștere a rezistenței mecanice.

Brevetul JP 63189859 (iunie 1988) și brevetul US 5348799 A (septembrie 1994) se referă la formule de acoperire a hârtiei pentru realizarea de proprietăți antistatice, care pe lângă alți compuși conțin o sare acidă a chitosanului, și care sunt recomandate pentru medii fotografice.

Brevetul JPS6414396 A (ianuarie 1989) revendică formule de acoperire a hârtiei pentru îmbunătățirea proprietăților de tipar, care pe lângă alți aditivi (amidon oxidat, amidon cationic, alcool polivinilic, poliacrilamidă) includ chitosan dizolvat în acid acetic, chitosanul având rolul de a îmbunătăți rezistența în stare umedă a hârtiei. Brevetul US 5998026 (decembrie 1999) are ca obiect obținerea unei paste din fibre celulozice acoperite cu chitosan și procesul de utilizare a acesteia pentru fabricarea unui sortiment de hârtie de tipar cu indice de fricțiune îmbunătățit. În același domeniu, brevetul JP2006159431 A (iunie 2006) revendică o formulă de acoperire a hârtiei pentru tipar la viteză mare de imprimare, care pe lângă pigmenți (minerali și organici) conține și chitosan ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică. O altă aplicație a chitosanului pentru hârtie de tipar este descrisă în brevetul CN 102936866 A (februarie 2012), care revendică o metodă de preparare

și aplicare a talcului modificat cu chitosan pentru utilizare în scopul creșterii conținutului de cenușă a hârtiei fără reducerea drastică a proprietăților de rezistență mecanică care se produce în cazul talcului nemodificat.

Brevetul WO 1997023390 A1 (iulie 1997) se referă la obținerea unui material de ambalaj stratificat, în care chitosanul este utilizat împreună cu alcoolul polivinilic și un agent de reticulare în formule de acoperire a hârtiei pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la gaze. O altă aplicație pentru proprietăți de barieră este descrisă în brevetul CN 101139808 A (martie 2008) care revendică un agent de înclieiere la suprafață a hârtiei, respectiv un latex pe bază de chitosan stiren-acrilic ce se obține prin polimerizarea *in situ* a unui amestec de chitosan și monomeri funcționali. De asemenea, brevetul CN 101914872 A (decembrie 2010) vizează utilizarea chitosanului, alături de carboximetilceluloză (CMC), amidon și gumă vegetală în formule de acoperire a hârtiei pentru țigarete în scopul îmbunătățirii rezistenței hârtiei și a capacității de absorbție a substanțelor toxice din fumul de țigară. Brevetul CN 102182111 B (decembrie 2012) se referă la un agent de înclieiere la suprafață, preparat prin gelatinizarea unui amestec de succinat de chitosan și amidon oxidat, care îmbunătățește semnificativ rezistența suprafeței și proprietățile antibacteriene ale hârtiei.

În domeniul conservării hârtiei, printre primele cercetări privind utilizarea chitosanului ca material de reînclieiere/consolidare sunt acelea realizate de Ponce-Jiménez și colaboratorii (Ponce-Jimenez et. al, 2002a, 2002b). În cadrul acestor studii s-au evaluat efectele chitosanului asupra proprietăților fizico-mecanice și antifungale ale hârtiei, comparativ cu eterii de celuloză. Rezultatele au arătat că hârtia tratată la suprafață cu săruri acide de chitosan prezintă rezistență față de fugi considerabil mai mare decât cea tratată cu eteri de celuloză, dar, tratamentele cu săruri de chitosan au îmbunătățit indicii de rezistență mecanică (rezistența la tracțiune și rezistența la îndoire) în măsură mai mică decât eterii de celuloză. De asemenea, s-a constatat o scădere a gradului de alb și a pH-lui hârtiei, concluzionând că efectele negative asupra rezistenței și gradului de alb se datorează pH-lui acid (în jur de 4,0). Această concluzie a fost confirmată parțial de un alt studiu, în care probe de hârtie veche înclieiată în mediu acid au fost imersate în soluții de chitosan-acid acetic, urmată de precipitarea cu silicat de sodiu. S-a constatat că acest tratament realizează atât consolidarea structurii hârtiei deteriorate, cât și o creștere a rezistenței la îmbătrânire datorită neutralizării acidității cu alcalinitatea adusă de silicatul de sodiu (Basta, 2003). În cadrul proiectului European PAPERTECH, chitosanul a fost investigat ca material de consolidare și îmbunătățire a rezistenței pe probe de hârtie veche și hârtie model, cu și fără pre-tratament cu aldehydă glutarică ca agent de reticulare. Rezultatele au evidențiat creșterea notabilă a indicilor de rezistență mecanică, reducerea

permeabilității la vapori de apă și îmbunătățirea rezistenței la atacul microbian (Martuscelli, 2008). Totuși, studiul nu analizează efectele acestor tratamente acide (atât aldehida glutarică, cât și chitosanul s-au aplicat sub formă de soluții cu pH acid, (n jur de 4,0) asupra rezistenței la îmbătățirea a hârtiei, având în vedere și faptul că și aldehida glutarică reacționează cu chitosanul și produce reacții de reticulare, care se desfășoară în timp.

Chitosanul ca aditiv pentru tratamente de conservare a obiectelor de patrimoniu pe suport papetar face obiectul a două brevete de invenție: brevetul CN 100402748 C (16 iulie 2008) vizează utilizarea chitosanului ca aditiv într-o formulă complexă de adeziv (soluție de n-metil pirolidonă în solvent organic ce conține o rășină florurată, chitosan, un agent de reticulare și pudră de oxid de zinc) care are rezistență la contaminarea cu fungi; brevetul CN 102251436 B (decembrie 2012) revendică un agent de protecție ce constă dintr-o soluție de chitosan în acid acetic, care poate fi aplicat pe documentele vechi scrise manual cu cerneluri pe bază de coloranți (roșu, albastru) în scopul prevenirii difuziei colorantului în apă, atunci când documentele sunt supuse unor operații de restaurare ce implică mediu apos și care îmbunătățește și rezistența hârtiei la manipulare.

Totuși, în ciuda cercetărilor extensive din ultimii ani, chitosanul încă nu cunoaște aplicații notabile la fabricarea hârtiei și nici în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar. Principalele limitări sunt legate de lipsa solubilității chitosanului în apă la pH neutru/slab alcalin. Chitosanul este solubil numai în soluții diluate ale unor acizi organici (acid acetic, citric, lactonic, ș.a.) și cercetările au arătat că eficiența chitosanului ca aditiv la fabricarea hârtiei scade considerabil la pH neutru/slab alcalin. Aplicarea unor soluții de chitosan cu pH acid vine în contradicție și cu procesele de restaurare care presupun dezacidificarea suportului papetar și nu suplimentarea acidității. De altfel, studiile prezentate mai sus (Ponce-Jiménez et. al, 2002; Basta 2003) evidențiază faptul că utilizarea chitosanului în conservarea documentelor ar putea fi de real interes dacă acesta ar fi disponibil sub formă unor derivați cu puritate înaltă și solubili în apă la pH neutru.

Lipsa solubilității chitosanului în apă la pH neutru limitează mult aplicațiile sale și în domeniile consacrate, cum sunt biomedicină, cosmetică, industria alimentară, ceea ce a determinat o intensificare continuă a cercetărilor pentru dezvoltarea unor derivați solubili în apă la pH neutru sau slab alcalin, care se pot obține prin diverse tipuri de reacții ale grupărilor funcționale (hidroxil, acetamidă și amină) prezente de-a lungul lanțului polimer al chitosanului. Progresul în acest domeniu este rapid și poate fi exploatat pentru aplicații ale derivaților de chitosan în fabricarea hârtiei și în conservarea documentelor pe suport papetar.

În prezent derivații de chitosan solubili în apă sunt studiați intens ca aditivi antimicrobieni pentru obținerea unor materiale (hârtie, textile, bio-materiale, ș.a) cu potențial minim de infecție microbiană. Totuși, o recenzie recentă privind cercetările asupra chitosanului și derivaților de chitosan include numai 4 studii (din totalul de 100) referitoare la interacțiunile derivaților de chitosan cu materialele celulozice. În baza cunoștințelor noastre, singurele cercetări care vizează utilizarea derivaților de chitosan solubili în apă ca materiale de consolidare și conservare a documentelor de arhivă se referă la carboximetilchitosan care a fost sintetizat printr-o metodă patentată pentru alte domenii și a fost evaluat ca agent de consolidare a hârtiei de arhivă în cadrul colectivului din care fac parte autorii acestei propuneri de brevet (Ardelean E. et. al, 2011). Studiile au arătat că hârtia consolidată cu acest derivat de chitosan are proprietăți de rezistență apropiate de cele obținute prin utilizarea metilcelulozei și mult mai bune decât în cazul acetatului de chitosan, dar aplicat ca singur aditiv nu produce reînclieirea hârtiei. În concluzie, se poate aprecia că metodele de modificare a chitosanului, dezvoltate pentru domenii de vârf (medicină, industria alimentară, cosmetică) pot fi adaptate pentru a obține derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu funcții multiple în conservarea obiectelor de patrimoniu pe suport papetar și în tratarea la suprafață a hârtiei.

Metodele tradiționale pentru aplicarea materialelor de reînclieire / consolidare sunt pensularea, imersia și pulverizarea. Alte alternative se referă la montarea documentului pe o masa cu vacuum și aplicarea polimerului prin pensulare sau pulverizare, sau la flotarea foii de hârtie la suprafața soluției de polimer. Fiecare metodă are aplicații specifice unor tipuri de documente, cu avantaje și dezavantaje (AIC, 2015).

Metoda prin pensulare se utilizează în special atunci când aplicarea polimerului este necesar să se facă pe o singură față sau când imersia nu este recomandată datorită existenței unor acoperiri ale hârtiei originale (ex. strat de cretare) sau a unor tratamente anterioare de conservare. Principalele dezavantaje ale aplicării polimerului prin pensulare sunt: distribuția neuniformă a masei de polimer pe suprafața tratată, efect care se accentuează în cazul soluțiilor de viscozitate mare; lipsa controlului cu privire la cantitatea de polimer depus pe unitatea de suprafață, ceea ce poate determina repetarea aplicării și accentuarea neuniformității cu formarea de zone cu luciu diferit; dacă pensularea se face prin intermediul unei foi de hârtie foarte subțire și poroasă sau a unei site din țesătură de mătase sau poliester, caz în care depunerea este mult mai uniformă, dar îndepărtarea suportului intermediar produce tensiuni serioase în obiectul tratat și poate provoca deteriorări.

Metoda prin imersie constă în plasarea foii de hârtie într-o cuvă cu soluție de polimer, a cărei volum trebuie să fie suficient de mare pentru a acoperi complet obiectul, prin intermediul unui suport din material poliesteric. Imersarea se face până la saturația foii cu soluție de polimer și evident durata de imersare este influențată substanțial de proprietățile suportului papetar, putând varia de la circa 5 minute în mod obișnuit până la 30-45 minute. Principalul avantaj al acestei metode este distribuția relativ uniformă a polimerului atât în masa hârtiei, cât și la suprafață. Dar, metoda prezintă unele dezavantaje care limitează mult aplicațiile acesteia: cantitatea de polimer preluată nu poate fi controlată deoarece este influențată puternic de proprietățile suportului papetar, care în cazul documentelor vechi variază în limite largi, chiar și de la o foaie la alta și aceste variații conduc la efecte nedorite, precum rigidizarea excesivă a foii în cazul absorbției unor cantități prea mari de polimer în structura internă sau lipsa efectelor dorite cu privire la proprietățile de barieră în cazul depunerii unor cantități prea mici de polimer la suprafață; documentele pe hârtie subțire (gramaj redus) și cu grad de deteriorare relativ mare nu pot fi tratate prin imersie deoarece rezistența în stare umedă a hârtiei imersate în soluții apoase scade foarte mult și obiectul poate fi deteriorat în timpul manipulării; de asemenea, hârtia imersată în soluții de esteri celulozici (MC, CMC) este foarte alunecoasă și se manipulează cu dificultate în stare umedă.

Metoda prin pulverizare permite să se aplice cantități foarte mici de agent de reîncliere deoarece acesta rămâne mai mult la suprafață fără să penetreze în structura hârtiei. Astfel, metoda este recomandată în special în cazurile în care disign-ul (media) este delicat și cantitatea de polimer depus trebuie să fie minimă, fără să producă umezirea accentuată. Dezavantajele metodei sunt: distribuția la suprafața hârtiei este total aleatorie și conduce la abateri mari ale proprietăților nu numai de la o foaie la alta, dar și pentru aceeași foaie.

În esență, dezavantajele și limitele metodelor curente de aplicare a materialelor de reîncliere / consolidare sunt: imposibilitatea controlului gramajului materialului depus (g/m^2); distribuția neuniformă a materialului în masă și la suprafața hârtiei care conduce la lipsa predictibilității efectelor finale ale tratamentului de conservare; niciuna din metode nu poate fi aplicată pentru toate tipurile de suport fiecare fiind recomandată pentru anumite tipuri de suporturi papetare.

Un prim obiectiv al invenției este de a utiliza materiale noi de conservare bazate pe derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru și multifuncționali, într-o manieră care să permită consolidarea durabilă a structurii, simultan cu funcționalizarea suprafeței hârtiei pentru a înlătura principalele dezavantaje ale utilizării derivaților de celuloză, în special sensibilitatea la apă/vapori de apă și la atacul microbial, cu menținerea principalelor avantaje

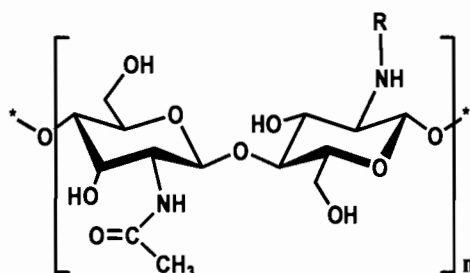
ale acestora, respectiv compatibilitatea cu suportul celulozic și îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică prin mecanisme care nu produc modificări vizibile ale obiectului și nu împiedică cu nimic tratamente ulterioare de conservare.

Al doilea obiectiv al invenției este de a îmbunătăți substanțial procedeul de aplicare a materialelor de conservare prin utilizarea unui dispozitiv semi-automat și a metodei de aplicare multistrat a materialelor de conservare, care permit adaptarea tratamentului la cerințele de conservare ale documentului, eliminând astfel principalele dezavantaje ale metodelor tradiționale de aplicare, în special lipsa de control a gramajului acoperirii (g/m^2) și neuniformitatea distribuției polimerului la suprafața hârtiei, precum și durata mare de contact a suportului cu soluția apoasă de polimer.

Prima problemă pe care o rezolvă prezenta invenție este de a utiliza noi materiale de conservare bazate pe derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, care să asigure funcții multiple în conservarea documentelor pe suport papetar, respectiv reîncleierea pentru reducerea interacțiunilor cu apa și vaporii de apă și consolidarea structurii pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică, simultan cu protecția antimicrobiană și crearea unei bariere la trecerea gazelor și la absorbția apei, și care pot fi combinate într-o manieră care să corespundă cerințelor de conservare ale obiectului de patrimoniu.

În scopul acestei invenții, chitosanul se modifică în mod controlat prin metode cunoscute pentru obținerea următorilor derivați:

1) *N*-alchilchitosanul – ACh (cu structura chimică prezentată mai jos) se sintetizează prin metoda de alchilare reductivă, care este descrisă frecvent în literatură (Rinaudo M, 2006; Desbrières et. al, 1996). Până în prezent, singurele studii privind posibilitatea de modificare a chitosanului prin alchilare pentru aplicații ca aditiv multi-funcțional la fabricarea hârtiei, inclusiv pentru încheierea (hidrofobizarea) hârtiei, s-au realizat în cadrul colectivului care propune acest brevet (Nicu et. al, 2013; Bobu et.al, 2011).



Structura chimică generală a *N*-alchil chitosanului (AlCh)

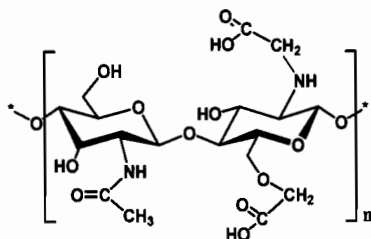
Pentru aplicații în conservarea documentelor de arhivă, ACh-ul este proiectat în special pentru a asigura barieră la apă și vapori de apă și rezistență la atacul microbian, pentru care scop trebuie să întrunească următoarele caracteristici:

a) lungimea lanțului hidrocarbonat (alchil) de 4-16 atomi de carbon, preferabil 8-12 (C_8-C_{12}), astfel încât să permită o mobilitate bună și orientarea acestuia către exterior pentru a reduce hidrofilia suprafeței și pentru a conferi barieră la umiditate;

b) indicele de substituție (numărul de grupări alchil introduse pe unitatea structurală a chitosanului) în domeniul 0,01 – 0,1, de preferat 0,02 - 0,05, astfel încât să nu existe împiedicări sterice care ar putea limita orientarea grupelor alchil spre exterior și totodată, derivatul să aibă densitate de încărcare cationică mare, dat fiind faptul că substituția are loc preponderent la grupa amino primară;

c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici: masă moleculară medie (în domeniul $1 - 5 \cdot 10^5$ g/mol, de preferat $1 - 3 \cdot 10^5$ g/mol) astfel încât derivatul substituit să se dizolve ușor în apă și să asigure hidrofobizarea suprafeței fibrelor celulozice la consum foarte mic; grad de acetilare mic (de ordinul 15 – 25%, de preferat 10 – 20%), astfel încât ACh-ul să prezinte încărcare cationică la pH neutru și respectiv, activitate de inhibare a fungilor.

2) *N,O*- Carboximetilchitosanul - CCh (cu structura chimică prezentată mai jos) se obține printr-o metodă similară cu cea pentru sinteza carboximetilcelulozei, care se bazează pe reacția chitosanului cu acidul monocloracetic, în prezența unui baze puternice (NaOH) utilizând alcool izo-propilic cu rol de co-solvent (Hayes, 1986). Metoda de sinteză este simplă și permite obținerea unor derivați cu proprietăți adecvate diferitor domenii de utilizare, ceea ce explică și faptul că diferite sortimente de carboximetilchitosan sunt deja comercializate de unele companii din China (www.chemicalbook.com).



Structura chimică generală a *O,N*- carboximetil-chitosanului (CMCh)

Pentru aplicații în conservarea documentelor de arhivă, CCh-ul este proiectat în special pentru a asigura consolidarea structurii, rezistență la absorbția gazelor și rezistență la atacul

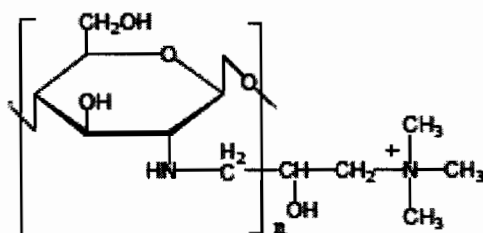
microbian, în special față de bacterii gram-pozitive și gram-negative, și în acest scop trebuie să întrunească următoarele caracteristici:

a) indice de substituție - IS (numărul de grupări carboximetil introduse pe unitatea structurală a chitosanului) mai mic de 1,0, preferabil de ordinul 0,6 – 0,9, astfel încât derivatul să aibă solubilitate bună în apă la pH neutru-slab alcalin;

b) substituția trebuie să fie preponderent la gruparea hidroxil primară (proces controlabil în principal prin raportul chitosan:acid monocloracetic) astfel încât produsul obținut să aibă caracter amfoter (grupe anionice -carboximetil și grupe cationice – amino primare în proporții apropiate), care asigură realizarea de acoperiri uniforme cu permeabilitate mică la gaze și care pot fixa poluanți din atmosferă sau imobiliza componenți ai cernelurilor prin reacții de complexare, și de asemenea pot conferi activitate antibacteriană atât față de bacteriile gram-pozitive și gram-negative;

c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici: masă moleculară medie spre mică (în domeniul $0,5 - 3 \cdot 10^5$ g/mol, de preferat $1 - 2 \cdot 10^5$ g/mol) astfel încât derivatul obținut să se dizolve ușor în apă și să dea soluții clare, și totodată să aibă potențial de consolidare a structurii hârtiei, întrucât potențialul de a forma legături cu fibrele celulozice crește cu mărirea masei moleculare a polimerului; având în vedere gradul de substituție relativ mare, gradul de acetilare al chitosanului trebuie să fie mic (de ordinul 5 – 20%, de preferat 10 – 15%);

3) Chitosanul cuaternar – QCh (cu structura chimică prezentată mai jos) se obține printr-o metodă descrisă în literatură (Daly & Manuszak-Guerrini, 2001) care se bazează pe reacția de substituție nucleofilă a chitosanului cu o sare cuaternară de amoniu. În scopul acestei invenții, pe lângă solubilitatea în apă, s-a urmărit obținerea unui derivat de chitosan cu activitate antimicrobiană sporită (în special față de bacterii gram-pozitive și fungi) și cu proprietăți de consolidare a hârtiei foarte bune, cu următoarele particularități:



Structura chimică a QCh (3-trimetilammoniu-2-hiroxipropil-N-chitosan)

a) gruparea cuaternară de amoniu introdusă în moleculă este de tipul 2-hidroxipropil, N, N, N-trimetil-amoniu (cunoscut ca produs comercial sub denumirea de Quat 188) astfel încât derivatul să prezinte încărcare cationică independentă de pH, preferabil în domeniul 2-4 meq/g, care să-i confere capacitate de inhibare a fungilor și bacteriilor gram-negative;

b) indice de substituție - IS (numărul de grupe cuaternare de amoniu introduse pe unitatea structurală a chitosanului) în jur de 1,0, preferabil de ordinul 0,7 – 0,9, astfel încât derivatul să aibă solubilitate bună în apă și viscozitate adecvată a soluțiilor de tratare la suprafață; IS poate fi variat prin raportul chitosan:Quat 188;

c) chitosanul de plecare (produs comercial) trebuie să aibă următoarele caracteristici: masă moleculară medie spre mare (în domeniul $10^6 - 10^7$ g/mol, de preferat $3 - 5 \cdot 10^6$ g/mol) astfel încât derivatul să aibă proprietăți foarte bune de consolidare a structurii hârtiei și de asemenea proprietăți adezive; grad de acetilare de ordinul 15 – 25%, de preferat 15 – 20%, astfel încât să se asigure substituția preponderent la grupele amino primare.

A doua problemă pe care o rezolvă invenția este îmbunătățirea substanțială a metodologiei de aplicare a materialelor de conservare prin utilizarea unui dispozitiv semi-automat care să asigure aplicarea controlată a soluțiilor de polimer și realizarea unor acoperiri uniforme pe toată suprafața hârtiei, de gramaj (cantitatea de polimer în g s.u. preluată pe unitatea de suprafață, în g/m^2), într-un timp foarte scurt ce limitează substanțial interacțiunile suportului celulozic cu soluția apoasă, și prin dezvoltarea unei metode de depunere multistrat pentru adaptarea tratamentului la cerințele de conservare ale documentului.

Aplicatorul semiautomat, realizat prin autodotare, are la bază combinarea sistemului de funcționare a unui scanner (căruciorul care se deplasează de-a lungul foii ce se scanează, a cărui viteză este reglată automat) cu metoda manuală folosită în laborator pentru tratarea la suprafață a hârtiei cu soluții de polimer sau cu formule de cretare a hârtiei, prin folosirea unei baghete Meyer ce constă dintr-o bară din oțel inox, pe care este înfășurat în spirală un fir din oțel inox. Aplicarea manuală cu bagheta Meyer constă în montarea foii pe o placă de sticlă, așezarea baghetei la capătul superior al foii, dozarea soluției de polimer în fața baghetei și deplasarea manuală a baghetei de-a lungul foii. Metoda manuală cu bagheta Meyer poate fi folosită și în tratamente de conservare, dar la fel ca în cazul metodelor tradiționale, aplicarea manuală este influențată puternic de unii factori subiectivi în relație cu presiunea exercitată pe foaia de hârtie și viteza de deplasare a baghetei, care fac ca depunerea să nu fie perfect uniformă, iar suportul papetar să fie supus unor tensiuni necontrolate care nu pot fi suportate de unele documente vechi ce prezintă deteriorări (ex. hârtia este foarte subțire, are porozitate mare, a pierdut agentul de încliere, sau prezintă deteriorări fizice).

Aplicatorul semiautomat (Figura 1) care face obiectul acestei invenții, este constituit din bagheta de egalizare (1) ce se deplasează prin translație de-a lungul foii (2) așezată pe masa aplicatorului (3) cu ajutorul unui cărucior recuperat de la un scanner ieșit din funcțiune. Sistemul de deplasare al baghetei de egalizare constă din șinele de rulare (4), fixate cu șuruburi la ambele capete pe pereții laterali ai sașiului (5). Motorul pas cu pas (6) și întinzătorul de curea (7) sunt montate pe sașiu prin intermediul unui profil de aluminiu (8) cu secțiune pătrată. Sania culisantă (9), fixată pe patru lagăre de alunecare (10), este antrenată în mișcare de translație de-a lungul șinelor de rulare (4) de către motorul pas cu pas (6), prin intermediul curelei de transmisie (11). Mișcarea curelei este transmisă către sania culisantă prin elementul de fixare a acesteia pe sanie (12). Partea de control electronic a aplicatorului automat constă dintr-un micro-regulator programabil și un driver pentru motoare pas cu pas. Parametrii de funcționare, cum sunt viteza de deplasare a barei de egalizare sau capetele cursei se reglează conectând microcontrolerul la computer prin port USB. Metoda de lucru constă în: așezarea foii de hârtie pe masa aplicatorului (un suport rigid cu suprafață perfect netedă constând dintr-o placă din sticlă, care alternativ poate fi acoperită cu un strat de cauciuc siliconic sau latex pentru o aderență mai bună a hârtiei și respectiv menținerea planeității foii în cazul unor documente vechi cu grad de deteriorare avansat); dozarea soluției de polimer (ex: DCh) sub forma unui jet de grosime constantă pe lățimea foii de hârtie, utilizând o seringă gradată; se dă comanda de deplasare a baghetei cu viteză prestabilită pentru a realiza durate de contact cât mai mici între hârtie și soluție (ex: 2-6 secunde pentru o foaie de hârtie de format A4) care distribuie uniform soluția de polimer pe toată suprafața foii și apoi revine automat în poziția inițială. În acest sistem, gramajul acoperirii poate fi stabilit cu precizie de $\pm 0,02 \text{ g/m}^2$, calculând volumul soluției de concentrație prestabilită pentru tipul de polimer utilizat, în funcție de suprafața probei ce trebuie tratată. Viteza de deplasare a căruciorului se stabilește în funcție de proprietățile suportului, în particular capacitatea de absorbție a apei, astfel încât distribuția soluției de polimer să se realizeze într-un interval de timp cât mai scurt și uniform pe toată suprafața.

Metoda de depunere multistrat a derivaților de chitosan constă în depunerea succesivă a 2-3 straturi de polimer de același tip sau cu proprietăți complementare, fără a modifica gramajul depunerii comparativ cu aplicarea într-un singur strat. În scopul acestei invenții, metoda se bazează pe combinarea a cel puțin doi derivați de chitosan în straturi succesive cu gramaj controlat, astfel încât tipul de derivat și gramajul fiecărui strat să fie adaptate la cerințele de conservare ale documentului de arhivă. Metoda de lucru constă în: alegerea tipului de DCh pentru fiecare strat; prepararea soluțiilor de concentrație adecvată (g DCh/L)

pentru fiecare strat în funcție de proprietățile polimerului (în special solubilitatea în apă și viscozitatea soluțiilor); aplicarea primului strat de DCh, care să aibă ca funcții principale consolidarea structurii și respectiv, îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică importante pentru prelungirea vieții documentului de arhivă; amplasarea foii pe o suprafață poroasă (hârtie de filtru sau carton special) și uscarea la aer până la dispariția completă a luciului de apă de la suprafață, urmată de uscarea finală pe un uscător foto care asigură o ușoară tensionare a foii și respectiv, eliminarea tendinței de deformare locală sau ondulare a foii care apar în special la hârtiile subțiri și fără conținut ridicat de material de umplere; după uscarea primului strat pe o față, operația se repetă pentru fața opusă; în secvențele următoare se depune al doilea strat care poate fi din același tip de DCh sau diferit, în funcție de cerințele de protecție la acțiunea factorilor de poluare exogeni, respectiv de proprietățile de barieră pe care trebuie să le dezvolte suprafața hârtiei. Aplicarea celui de al doilea strat urmează aceleași secvențe ca în cazul primului strat, dar concentrația soluției poate fi adaptată în funcție de gramajul necesar.

Avantajele noilor materiale de conservare pe bază de chitosan și ale procedurii de aplicare a acestora au fost evaluate prin câteva serii de experimente de laborator. Spre exemplificare, Tabelul 1 prezintă principalele rezultate ale unei serii de experimente, realizate prin aplicarea derivaților de chitosan (DCh) sub formă de soluții în apă cu pH neutru/slab alcalin pe hârtie model (hârtie de tipar fabricată industrial, netipărită, cu vechime de 17 ani, fabricată la COMCH Calarasi, în anul 1997). Acoperirile s-au efectuat cu aplicatorul automat prin depunerea succesivă a două straturi din același tip de DCh, la gramaj total de $1 \pm 0,02$ g/m²/față. Pentru comparație, probe din același lot de hârtie au fost acoperite prin pensulare cu soluție de metilceluloză (MC) de concentrație 5 g/L, conform metodelor uzuale de aplicare.

Efectele derivaților de chitosan s-au evaluat prin schimbările produse asupra proprietăților de rezistență mecanică, proprietăților de barieră și a capacității de inhibare microbiană. Proprietățile de rezistență mecanică au inclus indicele de rezistență la tracțiune (IT), alungirea la rupere (Al) și energia absorbită la rupere (TEA) care s-au determinat din înregistrarea curbei forță-alungire pe un dinamometru Zwick-Roell, și numărul de duble îndoiri care s-a determinat pe un aparat Schopper (ISO 5626:1993). Proprietățile de barieră față de apă s-au evaluat prin unghiul de contact (unghi de udare) măsurat cu goniometru Kiowa DCE -1 și prin capacitatea de absorbție a apei la durată de contact de 60 secunde (Indice Cobb₆₀, Standard Tappi T-441 om-98), iar bariera la trecerea gazelor s-a evaluat prin permeabilitatea la aer, măsurată pe un aparat Gurley (Standard TAPPI T490). Activitatea antimicrobiană a acoperirilor cu derivați de chitosan s-a apreciat cu privire la capacitatea de

inhibare a dezvoltării bacteriene (Standard SR EN ISO 846/2000, metoda B), utilizând microorganisme test aparținând genului *Bacillus* (bacterie gram-pozitivă) și *Pseudomonas* (bacterie gram-negativă), și cu privire la inhibarea dezvoltării fungilor (metoda inundării suprafeței mediului de cultură cu suspensie de conidii), utilizând 2 sușe de *Penicillium, sp.1* și *sp. 4*) și plasarea fragmentelor de hârtie tratată pe suprafața mediului nutritiv.

Tabelul 1: Efectele DCh asupra proprietăților hârtiei, comparativ cu MC

Tipul de polimer	Rezistența mecanică				Bariera la apă		PA, cm ³ .g/cm ² .mi n-m ²	Dezvoltarea microbiană				Grad de alb, %
	TEA, J/m ²		D.I. (nr)		Cobb, g/m ²	UC ₀		Fungi (%)		Bacterii		
	L	T	L	T				Penicil linum 1	Penicil linum 4	Bacillus sp.	Pseudomonas sp.	
Martor	43 ±3	62 ±5	17 ±3	9 ±1	46 ±1.5	97 ±6	52 ±3	30	40	++ +	+++	84.5 ±0.5
ACh/ACh	59 ±4	65 ±5	19 ±2	9 ±1	15 ±0,5	118 ±3	10 ±1	0	0	+--	-	84.3 ±0.1
CCh/CCh	89 ±5	11 ±4	44 ±4	21 ±2	85 ±1	93 ±1	3 ±1	6	30	+--	-	84.7 ±0.5
QCh/QCh	102 ±9	129 ±8	58 ±8	25 ±5	80 ±2	96 ±4	13 ±5	0	20	-	-	84.4 ±0.2
MC	108 ± 15	136 ± 13	82 ± 16	32 ± 8	83 ±7	77 ± 6	22 ± 8	15	20	+++	+++	82,2 ± 0,6

Legenda: TEA- Energia absorbită la rupere prin tragere; DI – duble îndoiri; L- direcția longitudinală; T- direcția transversală, Cobb – indice de absorbție a apei; UC – unghi de contact; PA – permeabilitatea la aer; Intensitatea dezvoltării microbiene: +++ abundentă; ++- medie; +-- redusă; --- lipsa dezvoltării

Analiza rezultatelor, prezentate în Tabelul 1 evidențiază următoarele concluzii:

◦ Derivații carboximetil (CCh) și cuaternar (QCh) au efecte similare cu ale metilcelulozei (MC) asupra indicilor de rezistență mecanică (creșteri de peste 100%) și a hidrofiliei suprafeței (indicele de absorbție a apei -Cobb₆₀ se dublează și unghiului de udare scade sub 100⁰). Se precizează că indicii de rezistență mecanică aleși (energia absorbită la rupere - TEA și numărul de duble îndoiri – DÎ) sunt reprezentativi pentru evaluarea durabilității hârtiei și respectiv, a tratamentelor de reîncleiere/consolidare deoarece reflectă cel mai bine comportarea hârtiei la solicitări repetate.

◦ Derivatul alchilat (ACh) dă creșteri mai mici ale indicilor de rezistență mecanică (plus 30-40% față de martor) dar produce reîncleierea efectivă a hârtiei, respectiv indicele de absorbția apei se reduce de cca. 3 ori și unghiul de contact crește mult peste 100⁰, ceea ce poate contribui la încetinirea considerabilă a proceselor de îmbătrânire prin crearea unei bariere la interacțiunile hârtiei cu apa și umiditatea din aer, una din principalele cauze ale degradării hârtiei prin reacții de hidroliză.

◦ Toți derivații de chitosan, dar în special CCh-ul dau acoperiri mai uniforme și cu porozitate mai mică decât filmele de MC, ceea ce conferă o barieră mai bună la absorbția gazelor și respectiv o protecție efectivă față de acțiunea de degradare a acestora. Uniformitatea acoperirilor cu DCh este reflectată și de abaterea standard mult mai mică a indicilor fizico-mecanici, comparativ cu MC care a fost aplicată prin pensulare.

◦ Uniformitatea mai bună a acoperirilor cu DCh este determinată în principal de depunerea cu aplicatorul automat și de utilizarea metodei multistrat. În cazul depunerii polimerului cu aplicatorul automat, depunerea aceleiași cantități în două straturi succesive și durata de contact foarte mică între hârtie și soluția de polimer (de ordinul a 3 – 4 secunde) etermină o migrare parțială și uniformă a primului strat de soluție în structura poroasă a suportului, astfel încât al doilea strat umple porii de la suprafață și formează o peliculă continuă la suprafața fibrelor și a elementelor de design ale obiectului tratat, realizând o barieră la interacțiunea cu agenții poluanți.

◦ Toți derivații de chitosan dau acoperiri cu activitate de inhibare a dezvoltării microbiene, în timp ce MC prezintă activitate antifungică limitată și favorizează dezvoltarea bacteriană la fel cu hârtia martor. Activitatea antimicrobiană a acoperirilor cu DCh diferă în funcție de specia de bacterii sau fungi, respectiv ACh-ul inhibă total dezvoltarea fungilor și a bacteriilor gram-negative, dar are efect mai redus asupra bacteriilor gram-pozitive, QCh-ul inhibă total dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive și a celor gram-negative dar are efect limitat asupra fungilor, iar CCh-ul are efecte de inhibare bacteriană intermediare între ACh și QCh.

◦ Derivații de chitosan nu produc modificări sensibile ale gradului de alb al suportului papetar ales ca hârtie model deoarece gramajul acoperirii este foarte mic și derivații de chitosan sunt de puritate ridicată, în timp ce MC produce o scădere cu 2-3 unități (%).

Comparativ cu metilceluloza și procedeul de aplicare prin pensulare într-un singur strat, materialele noi pe bază de chitosan și procedeul nou de aplicare prezintă următoarele avantaje:

• Derivații de chitosan pot avea funcții multiple în conservare, și anume: consolidarea structurii și îmbunătățirea consistentă a indicilor fizico-mecanici importanți pentru durabilitatea hârtiei; dezvoltarea barierei la trecerea gazelor și la umiditate în cazul derivatului alchilat (ACh), care poate funcționa ca agent de reîncliere efectivă pentru a conferi protecție la interacțiunea cu umiditatea; activitate antimicrobiană prin inhibarea fungilor și bacteriilor.

• Procedeul de aplicare a materialelor de conservare, care include aplicatorul automat și metoda multistrat, are avantajul că permite adaptarea tratamentului de consolidare-conservare la cerințele de conservare ale obiectului de patrimoniu și poate fi aplicat pentru orice tip de

suport papetar. Metodele tradiționale de aplicare a materialelor de conservare într-o singură fază nu permit controlul efectiv al tratamentului deoarece în funcție de proprietățile suportului, soluția de polimer fie migrează prea mult în suport, caz în care consolidarea structurii este bună dar nu se îmbunătățesc proprietățile de barieră și aspectul suprafeței, fie migrarea este redusă și consolidarea nu este suficient de bună, caz în care stratul depus poate prezenta neuniformități ale suprafeței și modificarea aspectului vizual al obiectului tratat.

- Alte avantaje ale procedurii de aplicare care face obiectul invenției sunt simplitatea de aplicare, reproductibilitatea rezultatelor datorată controlului gramajului depunerii și a uniformității distribuției polimerului, eficiența mare de utilizare a materialelor de conservare (raportul efecte/consum specific) și durata de contact foarte mică a suportului papetar cu soluția apoasă de polimer (câteva secunde, comparativ cu zeci sau sute de secunde în cazul metodelor clasice), ceea ce elimină efectele negative ale unor interacțiuni îndelungate dintre hârtie și soluția apoasă de polimer.

- Global, principalul avantaj al invenției este că particularitățile funcționale ale fiecărui derivat de chitosan pot fi exploatate complementar prin combinarea lor în două straturi succesive, cu utilizarea unui derivat cu potențial de consolidare pentru primul strat, respectiv CCh sau QCh, și a ACh-ului în al doilea strat pentru a realiza protecție la interacțiunea cu apă și vaporii de apă, barieră la trecerea gazelor și inhibarea dezvoltării fungilor.

Se dau în continuare 4 exemple de realizare a invenției, care se referă la 2 tipuri de tratamente de conservare, aplicate pe două probe de hârtie îmbătrânită natural. Cele două grupe de probe de hârtie îmbătrânită natural au fost prelevate din 2 cărți vechi (sec. al XIX-lea) fără valoare de patrimoniu:

A - carte religioasă din sec. al XIX-lea (~1884), tipărită cu cernele alb-negru și roșu-negru pe hârtie obținută manual, dintr-un amestec de fibre textile; probele de hârtie au fost furnizate de Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași, din arhiva de carte bisericească - Facultatea de Teologie.

B - carte de algebră din sec. al XIX-lea (~ 1870), tipărită cu cerneală roșu-negru pe hârtie fabricată industrial din celuloză înălbită de lemn; probele de hârtie au fost furnizate din depozitul Complexului Muzeal Național Moldova (CMNM) din Iași.

Ambele tipuri de suporturi papetare vechi au fost caracterizate inițial sub aspectul proprietăților fizico-mecanice și al contaminării microbiologice. În urma analizei microbiologice s-au identificat genurile microbiene care contaminează fiecare tip de suport papetar și s-au izolat de pe aceste probe microorganismele test pentru evaluarea activității antimicrobiene a filmelor de polimeri aplicați la suprafața hârtiei. Pentru bacterii s-au testat

speciile *Bacillus sp.* (gram-pozitivă) și *Pseudomonas* (gram-negativă), iar pentru fungi s-au ales speciile *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*. Înainte de aplicarea tratamentelor cu polimeri, probele de hârtie (A, B) decontaminate biologic prin tratare cu timol / alcool etilic, curățate prin spălare repetată cu apă deionizată (pH neutru) și în final deacidificate cu soluție de hidroxid de calciu.

Pentru tratamentele de consolidare-conservare au fost utilizate următoarele materiale:

Metilceluloza (MC) pentru tratament de referință: produs comercial, cu indice de substituție 1,8, solubil în apă la cald (30-35 °C); MC s-a aplicat sub formă de soluție în apă la concentrație de 5g/L, prin pensulare, cu gramaj global al acoperirii apropiat de cel al derivațiilor de chitosan, dar metoda dă abateri standard mult mai mari ($1 \pm 0,2 \text{ g/m}^2/\text{față}$);

N- *Alchil-chitosan* (ACh), obținut în laborator prin alchilarea reductivă (metoda prezentată mai sus) a chitosanului, furnizat de Sigma Aldrich, cu masă moleculară medie ($M_w = 2,375 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$) și grad de acetilare mic (GA = 13,5 %). Alchil-chitosanul obținut s-a utilizat în exemplele ce urmează sub formă de soluție în apă la concentrație 10 g/L, cu pH în jur de 7,2;

N;O- *Carboximetil-chitosan* - CCh), obținut în laborator prin carboximetilarea chitosanului cu acid monocloracetic în condiții care au condus la obținerea unui derivat cu caracter amfoter; chitosanul de plecare a fost furnizat de Sigma Aldrich, cu masă moleculară medie ($1,33 \cdot 10^5$) și grad de acetilare mic (16%); CCh-ul s-a utilizat sub formă de soluție în apă, la concentrație de 10 g/L, care are pH în jur de 7,8;

Chitosan cuaternar – *QCh*, obținut prin substituția parțială a grupei amino primare cu o unitate de sare cuaternară de amoniu, utilizând ca reactant clorura de 2-hidroxiopropil, N, N, N-trimetil-amoniu (Quat 188). Chitosanul de plecare, furnizat de Sigma Aldrich, a fost ales cu masă moleculară mare ($7,56 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$) și grad de acetilare mic spre mediu (DA = 20,8 %). Derivatul cuaternar s-a utilizat în exemplele următoare sub formă de soluție de concentrație 10 g/L, cu pH în jur de 6,8.

Exemplul 1:

Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte bisericească” (proba A), cu format 300x210 mm, curățate prin spălare și decontaminate biologic, s-au tăiat pe latura mare în câte 2 părți egale, păstrând din fiecare foaie o parte fără tratament de conservare, notată ca martor (A0) și cealaltă parte pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după uscarea pe fața opusă un strat de chitosan carboximetilat - CCh (2 ml soluție apoasă de concentrație 10g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; urmând același procedeu, s-a aplicat

al doilea strat, constând din chitosan alchilat – ACh, la același gramaj al acoperirii - de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; probele acoperite au fost notate cu A-CCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 2:

Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte bisericească” s-au pregătit ca în exemplul 1, respectiv 10 părți fără tratament de conservare (martor) și 10 părți pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după uscare pe fața opusă un strat de chitosan cuaternizat - QCh (2 ml soluție apoasă de concentrație 10g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din chitosan alchilat – ACh, la același gramaj al acoperirii - de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; probele acoperite au fost notate cu A-QCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 3:

Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte algebră” (proba B), cu format 270x440 mm (cartea este constituită din fascicule în care foile de acest format sunt pliate și cusute pe mijlocul laturii de 270 mm) curățate prin spălare și decontaminate biologic, s-au tăiat pe latura mare în câte 2 părți egale, păstrând din fiecare foaie o parte fără tratament de conservare, notată ca martor (B0) și cealaltă jumătate pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după uscare pe fața opusă un strat de chitosan carboximetilat - CCh (3,5 ml soluție apoasă de concentrație 10g/L) prin metoda de aplicare semiautomată descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din chitosan alchilat – ACh, la același gramaj al acoperirii - de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; probele acoperite au fost notate B-CCh/ACh (de la 1 la 10).

Exemplul 4:

Un număr de 10 foi de hârtie din documentul „carte algebră” (proba B) s-au pregătit ca în exemplul 3, respectiv 10 părți fără tratament de conservare (martor) și 10 părți pentru acoperire cu derivați de chitosan; pe fiecare jumătate de foaie s-a aplicat mai întâi pe o față și după uscare pe fața opusă un strat de chitosan cuaternizat - QCh (3,5 ml soluție apoasă de concentrație 10g/L) prin metoda de aplicare descrisă mai sus, asigurând un gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; urmând același procedeu, s-a aplicat al doilea strat, constând din chitosan alchilat – ACh, la același gramaj al acoperirii de $0,5 \pm 0,02 \text{ g/m}^2/\text{față}$; probele acoperite au fost notate B – QCh/ACh (de la 1 la 10).

Probe de referință:

Pentru fiecare tip de suport papetar îmbătrânit natural (A și B) s-a realizat un set de probe de referință, tratate cu metilceluloză – MC. În acest scop, câte 10 foi din „cartea bisericească” (proba A) și respectiv din „cartea de algebră” (proba B), curățate și decontaminate biologic, s-au tăiat pe latura mare în două părți egale, din care 10 părți s-au păstrat ca martor (A0 și B0) și 10 părți s-au acoperit cu un strat de MC, utilizând o soluție de concentrație– 5 g/L; MC s-a aplicat prin pensulare, într-un singur strat pe fiecare față a hârtiei, la gramaj de $1 \pm 0,3 \text{ g/m}^2$.

Probele de hârtie din fiecare set (exemplele 1-4 și probele de referință) au fost condiționate în camera de climatizare (la $23 \pm 1^{\circ} \text{C}$ și $50 \pm 2 \%$ umiditate relativă) timp de 24 ore, conform Tappi Standard T 402 sp-08. După condiționare, probele au fost testate cu privire la următoarele proprietăți:

Proprietăți de rezistență mecanică: indice de rezistență la tracțiune (TI, Nm/g), alungirea la rupere (AI, %), energia absorbită la rupere prin tracțiune (TEA, J/m^2); rezistența la îndoire exprimată în numărul de duble îndoiri până la rupere (DI); metodele de măsurare standard care au fost descrise anterior.

Proprietăți de barieră: unghiul de contact (UC^0) și capacitatea de absorbție a apei (Cobb_{60} , g/m^2) care s-au măsurat prin metodele descrise anterior.

Proprietăți antimicrobiene: Activitatea antibacteriană și antifungică a probelor de hârtie îmbătrânite natural (A0 și B0), decontaminate clasic și acoperite cu polimeri s-a realizat prin metodele descrise anterior pentru testele pe hârtie model. Activitatea antibacteriană s-a evaluat față de *Bacillus sp.* (bacterie gram-pozitivă) și față de *Pseudomonas sp.* (bacterie gram-negativă), iar activitatea antifungică față de *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*, toate speciile de microorganisme s-au izolat de pe probele de hârtie martor (A0 și B0).

Rezultatele sunt prezentate în tabelele 2 și 3 pentru proprietățile fizico-mecanice ale probelor de hârtie tratate conform exemplelor 1-2 și respectiv, 3-4, comparativ cu probele netratate (M) și proba de referință (MC), iar tabelele 4 și 5 prezintă rezultatele evaluării capacității de inhibare microbiană a fiecărui tip de acoperire. Se precizează că indicii de rezistență mecanică sunt dați printr-un singur set de valori deoarece: probele A sunt din hârtie fabricată manual, în care orientarea fibrelor este întâmplătoare și deci proprietățile de rezistență sunt aceleași pe orice direcție; în cazul probelor B, indicii de rezistență mecanică sunt determinați numai pe direcția transversală deoarece latura foi pe direcția longitudinală este sub dimensiunea standard necesară la înregistrarea curbei forță-alungire.

Tabelul 2: Efectele tratamentelor de conservare aplicate hârtiei din carte bisericească (A)

Proba	TI, SD Nm/g	AI, SD %	TEA, SD J/m ²	DI, SD Nr.	UC°, SD %	Cobb, SD g/m ²
A0	11 ± 5,5	1,49 ± 0,7	9 ± 7,0	22 ± 7	79 ± 13	51 ± 5
A-CCh/ACh	19 ± 4,5	2,28 ± 0,7	25 ± 5	44 ± 7	123 ± 3	16 ± 2
A-QCh/ACh	24 ± 7	2,40 ± 1,0	31 ± 6	46 ± 10	122 ± 4	18 ± 3
A-MC	21 ± 8	2,58 ± 1,1	26 ± 9	32 ± 12	83 ± 14	54 ± 5

Legenda: TI- indice de tracțiune; AI – alungirea la rupere; TEA- Energia absorbită la rupere prin tragere; DI – duble îndoiri; SD – abaterea standard; UC – unghi de contact; Cobb – indice de absorbție a apei

Tabelul 3: Efectele tratamentelor de conservare aplicate hârtiei din carte de algebră (B)

Proba	TI, SD Nm/g	AI, SD (%)	TEA, SD (J/m ²)	DI, SD Nr.	UC°, SD (%)	Cobb, SD (g/m ²)
B0	16 ± 1,5	2,62 ± 0,5	28 ± 8	7 ± 1	71,5 ± 14	78 ± 9
B-CCh/ACh	23 ± 1,2	3,22 ± 0,56	51 ± 5	11 ± 1	119 ± 3	20 ± 3
B-QCh/ACh	21 ± 0,8	2,68 ± 0,26	29 ± 6	7 ± 1	116 ± 5	20 ± 6
B-MC	21,5 ± 1,4	2,97 ± 0,60	45 ± 8	8 ± 3	74 ± 8	46

Tabelul 4: Efectele tratamentelor de conservare asupra dezvoltării microbiene (A)

Proba	Dezvoltare bacterii		Dezvoltare fungi	
	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
A0	++-	++-	+--	+--
A-CCh/ACh	---	---	---	---
A-QCh/ACh	---	---	---	---
A-MC	++-	++-	+--	---

Tabelul 6: Efectele tratamentelor de conservare asupra dezvoltării microbiene (B)

Proba	Dezvoltare bacterii		Dezvoltare fungi	
	<i>Bacillus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus niger</i>
B0	---	++-	+++	+--
B-CCh/ACh	---	---	---	---
B-QCh/ACh	---	---	---	---
B-MC	++-	++-	++-	---

Legendă: +++ dezvoltare abundentă; ++ - dezvoltare bună; + - - dezvoltare slabă; --- absența dezvoltării.

Exemplele prezentate demonstrează clar că aplicarea derivaților de chitosan prin procedeul care face obiectul acestei invenții (aplicator automat și metodă multistrat) permite exploatarea particularităților funcționale ale derivaților de chitosan într-o soluție de conservare mult mai eficientă decât tratamentele clasice cu eteri de celuloză. În general, derivatul din primul strat trebuie să aibă bune proprietăți de consolidare și poate fi carboximetilchitosan (CCh) sau chitosan cuaternar (QCh) în funcție de proprietățile suportului (spre exemplu derivatul CCh apare mai eficient pentru proba B, iar QCh pentru proba A) și eventual în funcție de speciile de bacterii și fungi ce se dezvoltă frecvent în mediul de expunere/depozitare a documentelor. Al doilea strat, respectiv cel exterior trebuie să fie întotdeauna de alchilchitosan pentru realizarea de barieră la umiditate și activitate de inhibare a fungilor, efecte protective necesare în toate cazurile.



REVENDICĂRI

1. Un material de conservare pe bază de *N*-alchilchitosan solubil în apă la pH neutru, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin alchilarea reductivă a chitosanului de masă moleculară medie (preferabil $1 - 3 \cdot 10^5$ g/mol) și grad de acetilare mic (preferabil 10-20%) cu o alchil-aldehidă cu lanț alchil de 3-16 atomi de carbon, preferabil 8-12 (C_8-C_{12}) și indice de substituție de ordinul 0,01 – 0,1, preferabil 0,02 -0,05.

2. Un material de conservare pe bază de *N, O* - carboximetilchitosan solubil în apă la pH neutru și slab alcalin, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin reacția chitosanului de masă moleculară medie spre mică (preferabil $0,5 - 3 \cdot 10^5$ g/mol) și grad de acetilare mic (preferabil 10-15%) cu acid monocloracetic în mediu alcalin, cu indice de substituție mai mic de 1,0 (preferabil, 0,6 – 0,9), substituit preponderent la gruparea hidroxil primară.

3 Un material de conservare pe bază de chitosan cuaternar, solubil în apă la pH neutru, **caracterizat prin aceea că** este obținut prin reacția chitosanului de masă moleculară mare (preferabil $1 - 5 \cdot 10^6$ g/mol) și grad de acetilare mic (preferabil 15 – 20%) cu o sare cuaternară de amoniu de tip clorură de 2-hidroxipropil, N, N, N-trimetil-amoniu, cu indice de substituție în jur de 1.0, preferabil 0,7 – 0,9, care prezintă încărcare cationică independentă de pH, preferabil de ordinul 2-4 meq/g.

4. Materiale de conservare pe bază de derivați de chitosan, conform cu oricare din revendicările 1-3, **caracterizate prin aceea că** se utilizează pentru tratarea la suprafață a documentelor vechi pe suport papetar pentru consolidare și îmbunătățirea durabilă a indicilor de rezistență mecanică și/sau pentru realizarea unor proprietăți de barieră față de umiditate, gaze și pentru inhibarea dezvoltării bacteriilor și/sau fungilor.

5. Materiale pe bază de derivați de chitosan, conform cu oricare din revendicările 1-3, **caracterizate prin aceea că** se utilizează pentru tratarea la suprafață a hârtiei sau cartonului, prin tehnici existente în industria hârtiei, pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență și /sau pentru obținerea de hârtie cu încliere față de apă și/sau cu proprietăți antimicrobiene față de bacterii și/sau fungi..

6. Aplicator semiautomat pentru tratarea la suprafață a hârtiei, **caracterizat prin aceea că** este prevăzut cu o baghetă de egalizare montată pe un cărucior, acționat de un motor pas cu pas prin intermediul unui microcontroler programabil și un driver pentru a realiza o mișcare de translație și respectiv, deplasarea baghetei de-a lungul foii cu o viteză prestabilită (preferabil 3-8 cm/s), care asigură distribuția uniformă a soluției de polimer la suprafața

hârtiei într-un timp de ordinul câtorva secunde (ex. 2-6 secunde pentru o foaie de hârtie format A4).

7. Aplicatorul semiautomat, conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** poate fi utilizat în tratamente de consolidare-conservare a documentelor vechi pe suport papetar pentru aplicarea uniformă și controlată a unor materiale de conservare (derivați de chitosan sau alți polimeri) sub formă de soluții în apă sau în alți solvenți.

8. Metoda de aplicare multistrat a materialelor de consolidare-conservare, conform revendicărilor 6-7, **caracterizată prin aceea că** aceeași cantitate de material de conservare se aplică în 2-3 straturi succesive de gramaj controlat, astfel încât să se limiteze migrarea unei cantități mari de polimer în structura internă a hârtiei, cum se întâmplă la aplicarea unui singur strat, iar al doilea sau eventual al treilea strat, în funcție de proprietățile suportului papetar, realizează acoperirea uniformă a suprafeței pentru a îmbunătăți aspectul vizual al obiectului tratat și pentru a crea o barieră la acțiunea factorilor exogeni de degradare (umiditate, gaze nocive, dezvoltare microbiană).

9. Metoda de combinare a două materiale de conservare pe bază de derivați de chitosan în 2 straturi succesive, conform cu revendicărilor 1-8, **caracterizată prin aceea că** primul strat constă dintr-un derivat care are rol principal de consolidare a structurii și poate fi carboximetilchitosan sau chitosan cuaternar, iar al doilea strat constă din alchil-chitosan care are rol principal de „reîncliere” a hârtiei (dezvoltarea de barieră la apă și gaze) și de inhibare a dezvoltării fungilor.

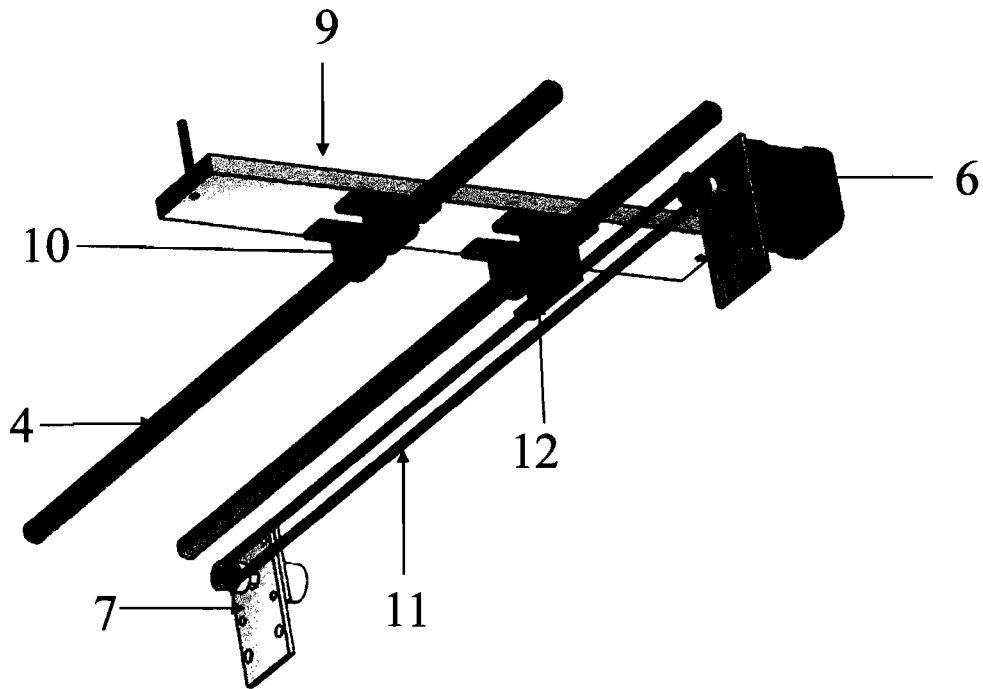
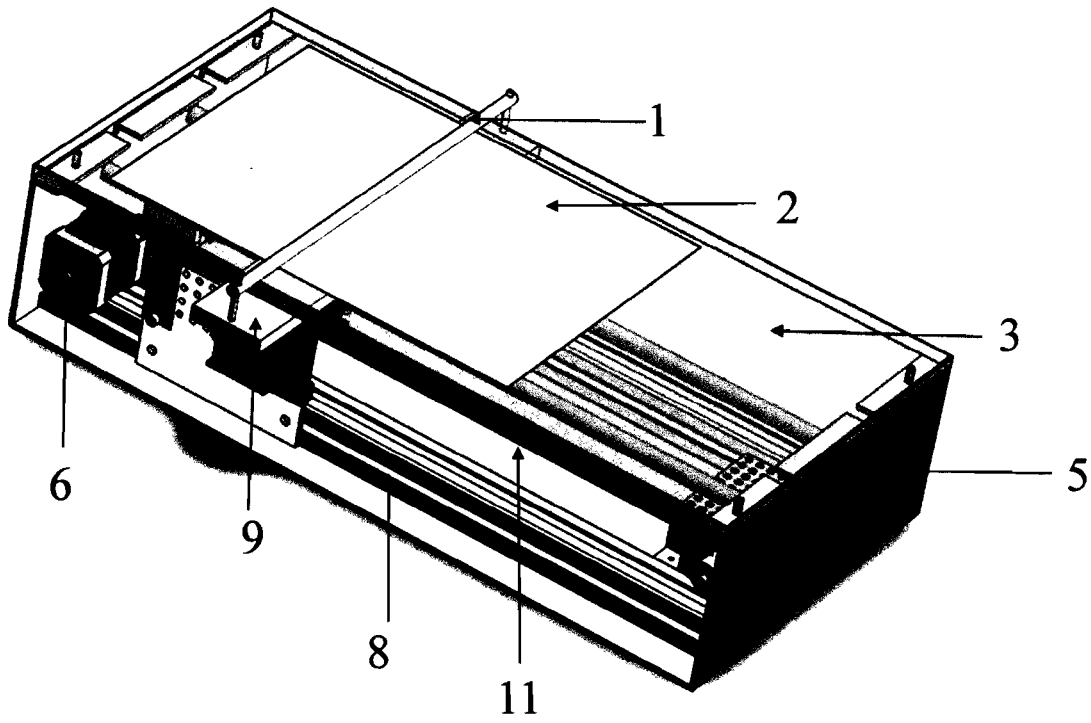


Figura 1