

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREŞTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

***COMPORTAREA UNOR MATERIALE DIN PATRIMONIUL CULTURAL ȘI
ARHIVISTIC LA IRADIerea CU RADIAȚII IONIZANTE***

Doctorand:

Ioan-Valentin MOISE

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Viorica MELTZER

Cuprins

(corespunzător tezei de doctorat)

Introducere.....	3
Partea I-a – Date de literatură	
Capitolul 1 – Celuloza și hârtia.....	5
1.1. Istoricul celulozelui.....	5
1.2. Structura și proprietățile celulozei.....	6
1.3. Istoricul hârtiei.....	8
1.4. Structura hârtiei.....	9
1.5. Aditivi.....	10
Capitolul 2 – Efectul radiațiilor ionizante asupra celulozei și hârtiei.....	12
2.1. Radiații ionizante și mărimi caracteristice.....	12
2.2. Interacția radiațiilor ionizante cu materia.....	14
2.3. Degradarea celulozei sub efectul radiațiilor ionizante.....	16
Capitolul 3 – Considerații din literatură privind tratamentul cu radiații ionizante al obiectelor de patrimoniu cultural pe suport de hârtie.....	19
3.1. Biodegradabilitatea și conservarea hârtiei.....	19
3.2. Scurt istoric privind tratamentul cu radiații ionizante al materialelor celulozice.....	20
3.3. Studii recente privind tratamentul cu radiatii ionizante pentru documente din hârtie.....	21
Partea a II-a – Rezultate experimentale	
Capitolul 4 – Materiale și metode.....	28
4.1. Tipuri de hârtie folosite.....	28
4.2. Analiza termică.....	30
4.3. Spectroscopie vibrațională. Rezonanță electronică de spin. Cromatografie de gaze.....	30
4.4. Determinări mecanice.....	32
4.5. Proprietăți optice.....	33
Capitolul 5 – Caracterizare fizico-chimică a hârtiei neiradiate.....	34
5.1. Analiza termică.....	34
5.2 Spectroscopie vibrațională.....	46
5.3 Concluzii.....	51
Capitolul 6 Evaluarea degradării induse de radiația ionizantă pentru probe de hârtie de referință....	53
6.1. Doze și debit de doză utilizate.....	53
6.2. Analiza termică.....	54
6.3. Proprietăți mecanice.....	56
6.4. Proprietăți optice.....	58
6.5. Spectroscopie vibrațională.....	60
6.6. Rezonanță electronică de spin.....	63
6.7. Cromatografie de gaze.....	65
6.8. Cinetica degradării.....	67
6.9. Dependența concentrației grupărilor carbonil de doza absorbită.....	69
6.10. Concluzii.....	73
Capitolul 7 Considerații privind efectul iradierii la doze mici de radiație și asupra structurii macromolecularare a fibrelor de celuloză.....	75
7.1. Studiul legăturilor de hidrogen ale celulozei din hârtie prin termogravimetrie și calorimetrie diferențială simultană.....	75
7.2. Studiul legăturilor de hidrogen ale celulozei din hârtie prin spectroscopie vibrațională FT-IR... 82	82
7.3. Corelații privind proprietățile termice și mecanice ale hârtiei iradiate la doze mici de radiații și...	86
7.4. Efectul debitului de doză asupra modificărilor induse de radiația ionizantă în materiale celulozice....	87
7.4. Concluzii	90
Capitolul 8 – Experimente de tratament cu radiații ionizante pentru dezinfecția materialelor de patrimoniu cultural pe suport celulozic efectuate la iradiatorul gamma IRASM din IFIN-HH.....	91
8.1 Evaluarea degradării hârtiei indusă de radiația ionizantă la hârtia veche.....	91
8.2 Tratamente de dezinfecție pentru documente din arhive, biblioteci și alte colecții efectuate la Instalația de Iradiere cu Scopuri Multiple IRASM.....	95
Concluzii generale.....	100
Bibliografie.....	108

Introducere

Materialele bio-polimerice sunt de interes pentru aplicații industriale, mai ales în contextul promovării resurselor regenerabile și a materialelor biodegradabile. Există însă un domeniu în care bio-degradarea nu este de dorit: conservarea obiectelor de patrimoniu cultural. Cantități mari de obiecte, mare parte din ele având la bază cei mai răspândiți bio-polimeri din natură (celuloza și colagenul) sunt păstrate și se dorește a fi păstrate cât mai mult timp în muzee, biblioteci, arhive sau alte tipuri de colecții publice sau particulare. Vechimea unui artefact sau a informației conținute de acesta îi dă valoare culturală, istorică sau chiar materială.

Accidente, calamități naturale, poluarea sau pur și simplu neglijența pot pune în pericol obiectele de patrimoniu cultural, nu numai prin factorii de agresiune fizică și chimică dar mai ales prin crearea condițiilor pentru dezvoltarea de atacuri biologice: bacteriile, fungii sau insectele pot distrugă în totalitate materialul organic din compoziția obiectelor de patrimoniu cultural. Odată apărut, atacul biologic al colecțiilor de mari dimensiuni este dificil de oprit: microorganismele au capacitatea de a-si întreține propriul microclimat și de a favoriza relații simbiotice cu alte microrganisme sau insecte. În mod particular, hârtia pune probleme mari în ceea ce privește păstrarea ei pe termen lung. Pentru că problemele legate de conservarea cantităților mari de documente pe suport de hârtie nu au fost rezolvate într-un mod eficient până în prezent și pentru că în multe cazuri starea lor se deteriorează inevitabil, în ultimii ani tratamentul cu radiații ionizante a revenit în atenția conservatorilor și restauratorilor.

Radiațiile ionizante utilizate în iradierea tehnologică sunt radiații penetrante, de natură atomică (radiații X, electroni accelerati) sau nucleară (radiații γ), care pot pătrunde în grosimi mari ale materialului iradiat dar care nu produc radioactivitate remanentă în acesta. Pentru că este un tratament fizic, iradierea cu radiații ionizante nu pune probleme legate de reziduuri sau poluare persistentă. Tratamentul cu radiații ionizante este utilizat de multă vreme în iradierea tehnologică pentru sterilizarea materialelor medicale și farmaceutice însă nu s-a bucurat de popularitate în domeniul patrimoniului cultural datorită semnelor de întrebare legate de efecte colaterale (de îmbătrânire sau potențial distructive) pe care le poate avea asupra obiectelor de valoare culturală. Prin definiție, ionizarea este fenomenul caracteristic al radiațiilor ionizante și este urmată de inițierea unor reacții chimice, oxidative sau cu mecanisme radicalice de propagare (efectul biocid, de exemplu, este datorat în mare măsură ruperii dublului helix al moleculei de ADN).

Datorită unor particularități ale interacției radiațiilor ionizante cu materialele celulozice, răspunsul la întrebările privind efectele potențial negative nu este ușor de dat: modificările survenite în structurile chimice și macromoleculare la dozele relativ mici de radiații, de interes pentru tratamentul obiectelor de patrimoniu cultural, sunt la limita de detecție a metodelor analitice. Studiile realizate în această teză de doctorat au ca scop stabilirea relevanței unui set de metode analitice pentru investigarea proprietăților materialelor celulozice și studiul efectelor iradierii asupra acestora, prin stabilirea de corelații între proprietățile materialului care se determină ușual prin metode distractive, cu un consum mare de material de probă (care în general nu e disponibil la obiectele de patrimoniu cultural) și proprietățile determinate prin metode nedistructive sau minim invazive.

1. Celuloza și hârtia

Celuloza este cel mai răspândit biopolimer din natură, are o structură relativ simplă și este principalul constituent al țesuturilor vegetale. Originea sa este motivul pentru care celuloza se prezintă în mod natural într-o varietate largă de mase moleculare și în amestec cu alți compuși de origine vegetală (lignină, hemiceluloze și alte polizaharide). Celuloza (1,4- β -glucan) este un homopolimer liniar sindiotactic al D-anhidroglucopiranozei. Legătura între unitățile monomerice este de tip β (1-4) – glicosidic (Fig. 1). Sindiotacticitatea conduce la repetarea dimerului celobioză iar celuloza se poate considera un polimer izotactic al celobiozei. Structura conformatională este dată

de unghiul legăturilor din unitatea monomerică, de lungimea și unghiul de torsiune a legăturilor glicosidice. Prezența legăturilor de hidrogen intramoleculare face ca, într-un solvent polar, structura scheletului de bază al celulozei să fie cel mai probabil în formă de spirală [1].

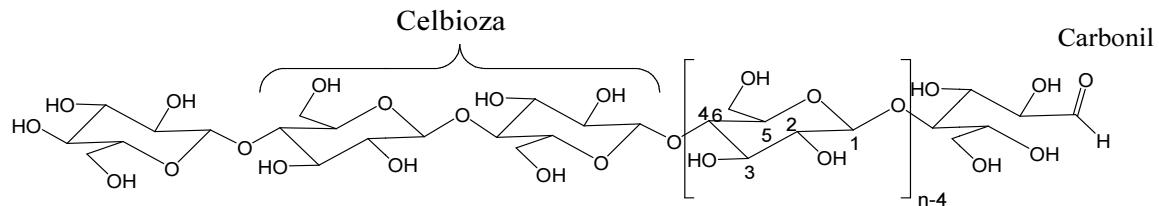


Figura 1 Structura moleculară a celulozei ($[C_6H_{10}O_5]_n$).

În realizarea tematicii tezei, de interes este celuloza în stare naturală sau o stare apropiată acesteia, și de aceea structura ei trebuie urmărită pe 3 niveluri:

- structura moleculară a lanțului polimeric;
- nivelul supramolecular de împachetare și ordonare a lanțurilor polimerice;
- nivelul morfologic al fibrei de celuloză.

Legăturile de hidrogen sunt responsabile de structura supramoleculară a celulozei. Pe lângă acestea sunt disponibile un număr mare de posibilități de legare a apei, care poate crea la rândul ei punți intermoleculare. Rețeaua extinsă de legături de hidrogen este cea care asigură în mare măsură coeziunea macroscopică a materialului celulozic.

Una din structurile supramoleculare ale celulozei, prezentă întotdeauna în celuloza de origine naturală (confirmată prin măsurători de difracție de raze X și RMN), este celuloza cristalina de tip I (Fig. 2 a). Abundența și stabilitatea ei se datorează minimului energetic pe care îl oferă. Ponderea fazei cristaline pentru celuloza naturală este relativ mare (46%-63%) și este mai mare decât cea de la celuloza reconstituită (11-45%) [1]. Pentru faza amorfă nu există un model bine stabilit însă structura acesteia este strâns legată de nivelul morfologic al celulozei de origine naturală.

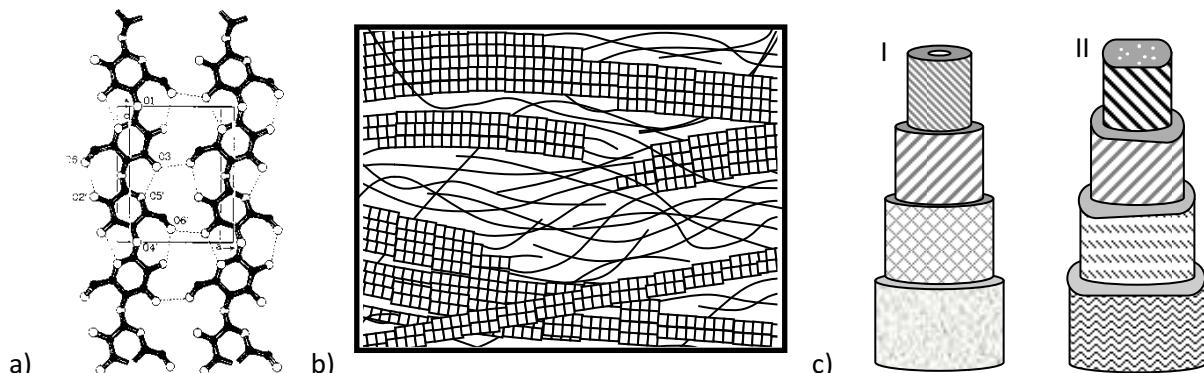


Figura 2 a) Celuloza cristalină de tip I; b) Modelul fibrilar franjurat; c) Alcătuirea morfologică a unei fibre de celuloză din bumbac (I), respectiv celuloză de molid delignificată (II) [1].

Fibrele de bumbac au cel mai ridicat conținut de celuloză iar conținutul lor de hemiceluloze și pectine poate fi îndepărtat relativ ușor prin procedee simple. Diverse alte tipuri de fibre vegetale (cânepă, in, sisal) au și ele un conținut ridicat de celuloză însă de obicei este preferată utilizarea lor ca atare, în industria textilă de exemplu, în locul separării celulozei. Lemnul prezintă un conținut mai redus de celuloză dar este mai ieftin și cu toate că procedeele de eliminare a ligninei sunt complicate și mai costisitoare, lemnul rămâne în prezent principala sursă de celuloză industrială [2].

Una dintre cele mai vechi utilizări a materialelor celulozice este aceea de suport pentru păstrarea informației scrise. Papirusul și tăblițele de lemn reprezintă o prelucrare minimală a materialului natural. Aplicarea unui procedeu fizico-chimic de separare a fibrelor și de formare a foilor, a condus la obținerea hârtiei - datată istoric în Sec. II e.n. în China. Secretul fabricării hârtiei s-a răspândit mult mai târziu, mai întâi în lumea arabă (sec. VII), și apoi în Europa, în Spania (sec. IX). Fabricarea manuală a hârtiei a continuat până la sfârșitul sec XVIII, când apar primele încercări de fabricare continua a hârtiei (Didot -1796, Fourdrinier - 1801 [2]). Principiile mașinii Fourdrinier s-au

păstrat până în prezent iar fabricația hârtiei a luat ampoare după introducerea celulozei obținute din lemn, la jumătatea sec. XIX.

Indiferent de sursa materiei prime (cârpe din bumbac sau fibre din lemn delignificate) hârtia se obține printr-un proces umed, în care fibrele de celuloză sunt inițial dispersate și apoi întrețesute într-o foaie de dimensiunea dorită. Abilitatea celulozei de a forma legături de hidrogen intermoleculare, responsabile de menținerea structurii fibrei de celuloză, permite crearea rețelei de fibre a hârtiei. Orientarea fibrelor la hârtia fabricată manual este complet aleatoare însă la fabricarea continuă (Fourdrinier), datorită mișcării continue a sitei, fibrele din pasta de celuloză se aliniază preponderent cu direcția de înaintare a sitei („direcția mașinii”). Aceasta aliniere conduce la proprietăți diferite ale hârtiei în două direcții perpendiculare.

În prezent, în funcție de utilizarea lor, care conduce și la anumite caracteristici fizico-chimice specifice, produsele de tipul hârtiei se pot clasifica astfel [3]: - Hârtie de ziar; - Hârtie de scris /tipar cretată și necretată; - Hârtie de ambalaj (de împachetat); - Hârtie pentru carton ondulat; - Hârtie absorbantă; - Hârtii industriale și speciale; - Cartoane. De interes pentru subiectul tezei (hârtia întâlnită în arhive, muzeu și biblioteci) sunt: - hârtia manuală (fără aditivi de încleiere sau doar cu aditivi tradiționali, de origine naturală); - hârtia Whatman (model de studiu pentru hârtia din celuloză pură); - hârtia de scris /tipar cretată și necretată; - hârtia de ziar.

De-a lungul timpului au fost utilizați în fabricarea hârtiei diverși aditivi, pentru îmbunătățirea procesului de fabricație sau a proprietăților hârtiei. Inițial aditivii erau puțini și exclusiv de origine naturală, însă în prezent gama acestora s-a diversificat foarte mult. Utilizarea aditivilor nu conduce neapărat la o calitate mai bună a hârtiei ci contribuie la obținerea calității dorite, cu costuri și consumuri de materie primă cât mai reduse. De remarcat este faptul că o mare parte din acești aditivi sunt doar aditivi de proces care facilitează dispersarea, respectiv agregarea fibrelor de celuloză și a materialelor de umplere, etc. și doar o mică parte sunt aditivi funcționali, care conferă hârtiei anumite proprietăți [2]. Gipsul și amidonul au fost precursors ai utilizării cleiului de amidon ca agent de încleiere (metoda perfecționată de arabi în sec. VII). În Europa (sec IX-XIII) a fost introdus ca agent de încleiere cleul de origine animală. Mai târziu (după 1800) a fost introdusă încleierea cu colofoniu. Pentru că acesta este responsabil de problemele hârtiei acide, în prezent a fost înlocuit cu rășini sintetice. Odată cu perfecționarea metodelor de fabricare a hârtiei, un factor important a devenit reducerea cantității de materie primă și reducerea grosimii hârtiei. Reversul acestei reduceri este scăderea opacității hârtiei. Problema a fost rezolvată prin folosirea de materiale care pe lângă creșterea opacității îmbunătățesc gradul de alb și gramajul hârtiei. Cele mai răspândite materiale de umplere sunt argila (caolinul) și carbonatul de calciu, utilizate alături de alți pigmenti: dioxidul de titan, hidroxidul de aluminiu și talc. Rezistența mecanică a hârtiei este o caracteristică importantă pentru utilizarea ei (scriere, tipărire, hârtie de împachetat, etc.). Amidonul, cel mai vechi aditiv utilizat ca agent de încleiere, asigură creșterea rezistenței mecanice (în prezent se utilizează diverse forme de amidon modificat). Alți aditivi sintetici de creștere a rezistenței hârtiei în stare uscată sunt derivați anionici și cationici ai poliacrilamidelor

Procesul de fabricare manuală a hârtiei este simplu și practic nu necesită aditivi de proces. În acest caz se poate vorbi cel mult de reziduuri de la etapele anterioare, de pregătire a „pastei” de hârtie (înălbire, macerare, etc.). Odată cu trecerea la fabricația industrială (procedeul Fourdrinier) au fost introdusi treptat o multitudine de aditivi de funcționalizare a celulozei și pentru creșterea productivității [2]:

- Agenți de floculare, care acționează prin neutralizarea sarcinilor negative ale materialelor de umplere sau prin formarea de punți moleculare.
- Agenți de dispersare, care previn flocularea înainte de imobilizarea pastei pe rețeaua de fire.
- Agenți de scurgere, privind reutilizarea reactivilor din soluția de preparare a hârtiei.
- Antispumanți (materiale solide parțial hidrofobe).
- Agenți de creștere a rezistenței în stare umedă.
- Agenți de reglare a pasului mașinii de fabricare a hârtiei.
- Agenți de creponare (facilitatea dezlipirea după uscare).
- Substanțe biocide (slimicide).

Cu excepția materialelor de umplere care pot ajunge până la 30% din masa hârtiei, ceilalți aditivi sunt folosiți în cantități foarte mici, câteva procente din masa finală a hârtiei [2].

2. Efectul radiațiilor ionizante asupra celulozei și hârtiei

Radiațiile ionizante sunt acel tip de radiații care produc ionizarea atomilor din materialul iradiat. Aceasta definiție ține seama de efect și nu de natura radiațiilor, astfel în categoria radiațiilor ionizante intră atât radiațiile γ - de natură "nucleară" cât și radiațiile X - de natură "atomică". Pe lângă radiațiile electromagnetice de tip γ și X, tot în categoria radiațiilor ionizante sunt incluse fascicule de electroni accelerati, însă nu sunt incluse radiațiile UV. De fapt, termenul "radiații ionizante" are o semnificație tehnică și atunci când este vorba de "tratament cu radiații ionizante" sau "iradiere tehnologică", se includ acele radiațiile care au ca efect principal ionizarea, au o capacitate de penetrare mare și - foarte important - nu produc reacții nucleare (radioactivitate) în materialul iradiat. Considerente practice fac să existe un număr limitat de opțiuni privind radiațiile care pot fi utilizate [5]:

- radiațiile gamma (γ), sunt radiațiile electromagnetice, foarte penetrante, de natură nucleară. De interes sunt radiațiile obținute din surse cu izotopi radioactivi de Cobalt-60 și, într-o măsură mai mică, de Cesiu-137.
- fascicule de electroni accelerati (*e-beam*), sunt radiațiile formate din electroni care au fost accelerati în câmp electro-magnetic la energii suficiente de mari încât să asigure o bună penetrare a materialului iradiat. Pentru a exclude crearea de izotopi radioactivi în materialul iradiat s-a stabilit o limită maximă a energiei electronilor accelerati (10MeV).
- radiatiile X (*Rx*), sunt radiațiile electromagnetice iar domeniul lor energetic se suprapune radiațiilor gamma. De interes pentru tratamentul cu radiații ionizante sunt radiațiile X de frânare (*bremstrahlung*) care apar la frânarea electronilor accelerati în câmpul electric al atomilor din ținta iradiată. Din aceleași considerente ca și în cazul electronilor accelerati, a fost stabilită o energie maximă pentru utilizarea lor în domeniul tratamentelor cu radiații ionizante (5MeV).

O reprezentare intuitivă a poziționării relative a radiațiilor ionizante față de alte tipuri de radiații este prezentată în figura 3.

Ulterior interacțiilor primare (fig. 4), electronii liberi (photoelectroni, electroni Compton, perechi electron-pozitron) pot suferi: - frânare (împrăștiere inelastică) prin interacție culombiană cu nucleul, proces în care iau naștere fotonii X de frânare (*Bremsstrahlung*); - ciocniri (împrăștieri elastice) în urma interacției culombiene cu electroni din învelișul electronic. Dezexcitarea atomului sau ionului din starea excitată are loc prin rearanjarea electronilor pe nivele energetice atomice și este însoțită de emisia de fotoni cu energii caracteristice fiecărui sistem atomic în parte (radiație X caracteristică). Electronii și fotonii rezultați din interacțiile primare și dezexcitări sunt denumiți radiație secundară. Interacția electronilor accelerati cu materialul iradiat este similară cu cea a electronilor secundari rezultați la interacția fotonilor gamma sau X (frânare, ciocniri elastice) cu deosebirea că în acest caz se pleacă de la energii mai mari (pană la 10 MeV). În esență, radiația primară pierde energie la trecerea prin materialul iradiat iar această energie se absoarbe prin transport local al energiei (radiație secundară). Fotonii și electronii pierd energie prin interacții succesive până când energia lor este complet absorbită sau până când părăsesc materialul iradiat. Odată cu scăderea energiei fotonilor și electronilor, apare o multitudine de alte efecte de excitare pe diverse nivele energetice atomice și moleculare. Dezexcitările sunt radiative și întotdeauna apare un efect termic prin care se disipa o parte din energia absorbită de materialul iradiat.

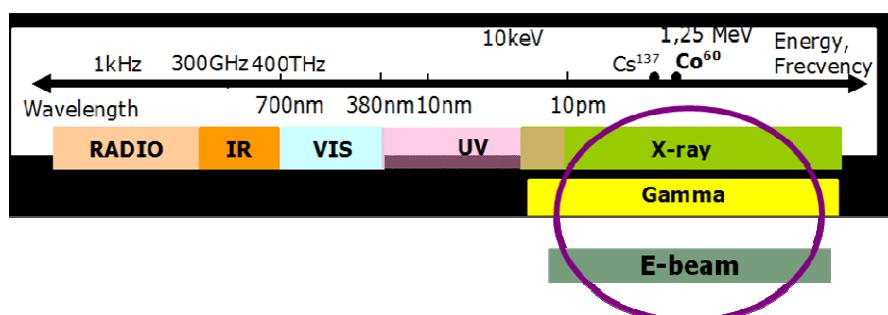


Figura 3 Domeniul energetic al radiațiilor ionizante

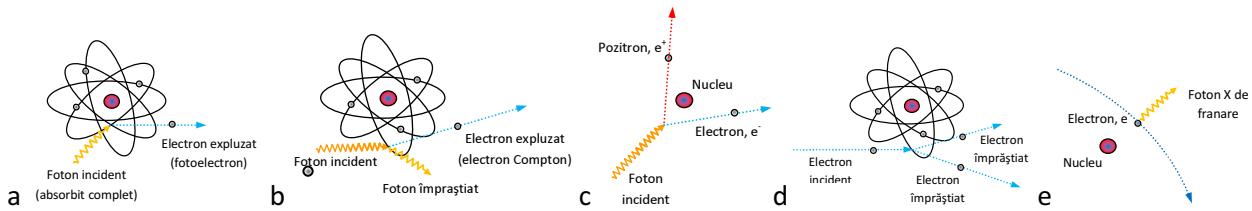


Figura 4 Interacții primare ale fotonilor și electronilor cu materialul iradiat: a) efect fotoelectric; b) efect Compton; c) generare de perechi electron-pozitron; d) împărățiere elastică a electronilor; e) împărățiere inelastica (frânare) a electronilor.

Dacă interacția la nivel fizic poate fi descrisă analitic sau numeric relativ simplu, reacțiile chimice ulterioare vor fi la fel de complexe ca și compoziția materialului iradiat. Ionizarea produsă de radiație este factorul declanșator al scoaterii din echilibru a sistemului chimic iradiat. Dacă atomul face parte dintr-o structură moleculară, în urma interacției se poate produce o separare a moleculei în radicali ioni cu polarități diferite. Radicalii liberi formați ulterior sunt specii chimice puternic reactive și au un timp de viață scurt, generând o succesiune de alte reacții, de degradare sau de sinteză, specifice sistemului iradiat. Pentru sistemele complexe (macromolecule, polimeri), reacții concurente pot conduce preponderent la scindare (exemplu: depolimerizarea teflonului) sau reticulare (formarea de legături intermoleculare, în cazul polietilenei), în mod specific pentru fiecare material și/sau condiții de temperatură și presiune. Structurile cristaline sau semicristaline au un comportament mai aparte: structura cristalină este destul de puțin afectată însă radicalii liberi pot fi imobilizați (*trapați*) pe perioade lungi de timp. Eliberarea în timp a acestor radicali liberi poate produce modificări care se manifestă ulterior iradierii și pot fi asociate fenomenului de îmbătrâinire.

3. Considerații din literatură privind tratamentul cu radiații ionizante al obiectelor de patrimoniu cultural pe suport de hârtie

Experiente efectuate încă din anii '50 au pus în evidență faptul că celuloza este degradată de radiațiile ionizante. În 1955 Charlesby stabilește o relație între masa moleculară medie a celulozei iradiate și doza absorbită, plecând de la ipoteza ruperii aleatorii a lanțului macromoleculei de celuloză și ținând cont de rezultate obținute pentru alți polimeri [7]. Charlesby a verificat aceasta relație cu datele experimentale obținute la degradarea cu electroni accelerati a celulozei din cârpe din bumbac și din lemn, și a calculat un randament al degradării celulozei de 0,16 % ruperi ale legăturilor dintre unitățile monomerice la o expunere de 10^6 Roentgen (8.8 kGy). Ceva mai târziu, Horio et al [8] prezintă o ecuație dedusă empiric (independent de distribuția masei moleculare a celulozei) care leagă gradul de polimerizare rezultat în urma iradierii de gradul de polimerizare initial, doza absorbită și probabilitatea de rupere a unei legături β-glicosidice. Horio a dedus o valoare mai mică a degradării celulozei: 0,067% ruperi ale legăturilor dintre unitățile monomerice la o expunere de 10^6 Roentgen (8.8 kGy). Aceasta corespunde unui randament radiochimic (număr de legături rupte pentru fiecare 100 eV de energie absorbită) cu valoarea $G = 4.8$. Mai recent, Bouchard et al (2006) [9] explică corecția modelului lui Charlesby, prin prisma datelor experimentale obținute tot la iradierea cu electroni accelerati. Bouchard a constatat, pe baza unor determinări mai precise a distribuției masei moleculare, prin SEC - cromatografie de excluziune sterică, că distribuția masei moleculare pentru celuloza iradiată la doze mari nu este exponențială (așa cum a presupus Charlesby). Bouchard a obținut dependența liniară între numărul de ruperi ale lanțului polimeric al celulozei și doza absorbită, în intervalul (20-240) kGy, însă a pus în evidență și faptul că randamentul radiochimic pentru ruperea lanțului celulozic este diferit pentru energii diferite ale electronilor accelerati. Valorile determinate pentru probabilitatea de rupere a lanțului celulozic au fost de 0.093% pentru 1 kGy la energia de 4.5MeV și de 0.048% pentru 1 kGy la energia de 10 MeV. În același experiment, Bouchard a pus în evidență și o dependență liniară dintre numărul de ruperi ale lanțului polimeric și alungirea la rupere pentru deschidere zero (*zero span tensile test*), în intervalul de doze (20-240) kGy.

Măsurătorile de mase moleculare (vîscozimetrie sau SEC) din lucrările de mai sus se referă la macromolecule de celuloză din fibre de celuloza (obținute din bumbac, respectiv lemn) iradiate ca

atare și apoi dizolvate în solvent. La dizolvarea în solvent se pierd însă legăturile de hidrogen, responsabile de structura macromoleculară a celulozei, legături care contribuie substanțial la proprietățile macroscopice ale materialelor celulozice naturale (lemn) sau prelucrate (hârtie).

Primele raportări din literatură privind aplicabilitatea tratamentului cu radiații ionizante pentru obiecte de patrimoniu cultural au inclus verificarea efectului degradativ, de scădere a masei moleculare medii a celulozei, la doze absorbite relativ mari, utilizate la sterilizarea dispozitivelor medicale. Deși alte proprietăți ale hârtiei nu păreau afectate substanțial (rezistența mecanică, gradul de alb [10]), scăderea semnificativă a gradului de polimerizare nu recomanda iradierea ca tratament de conservare [10, 11]. Aprofundarea studiilor asupra posibilităților de aplicare ale tratamentului cu radiații a fost un timp întreruptă datorită răspândirii tratamentului de decontaminare cu un gaz fumigant, împrumutat tot din domeniul sterilizării medicale (oxid de etilenă) și încercărilor de aplicare pe scară largă a altor tratamente fizice (anoxie, congelare la temperaturi scăzute). Pentru că eficiența tratamentelor biocide clasice, chimice sau fizice, este discutabilă [12], studiile privind iradierea au fost reluate recent și pe baze sistematice de grupuri de cercetare din mai multe țări: Italia, Brazilia, Argentina [13-32]. Informații utile privind comportarea hârtiei la iradiere au fost obținute și într-o aplicație mai specială: iradierea corespondenței în scopul prevenirii acțiunilor bioteriste [33-39]. În studiile raportate în literatura, pe lângă metodele de testare specifice industriei hârtiei (fizico-mecanice, colorimetrice, pH, permeabilitate, viscometrie, etc) au fost utilizate și alte metode moderne (spectroscopie vibrațională, analiza termică și termo-mecanică, rezonanță magnetică de spin sau nucleară, difracție de raze X, etc), în efortul de a obține rezultate cât mai precise privind efectul iradierii în domeniul de doze mici, de interes pentru tratamentele de conservare.

În Italia, într-un studiu desfășurat pe mai mulți ani, într-o colaborare dintre ENEA – Entitatea pentru Noi Tehnologii, Energie și Mediu, Institutul Central pentru Patologia Cărții, Institutul Poligrafic și Imprimeria Națională din Italia, au fost evaluate efectele iradierii asupra a două modele de hârtie (Whatman – din celuloză pură și hârtie de scris) printr-o multitudine de metode analitice (încercări mecanice, spectroscopie vibrațională, colorimetrie, pH, indice Kappa, grad de polimerizare mediu) [13-24]. O mare parte a rezultatelor obținute de grupul italian au fost publicate în *Restaurator* (De Gruyter), una dintre publicațiile dedicate conservării și restaurării patrimoniului cultural. Rezultatele publicate arată că, deși la 10kGy gradul de polimerizare scade la mai puțin de 50% din valoarea inițială (neiradiat), nu s-au pus în evidență modificarea altor proprietăți ale hârtiei. Unul din rezultate a fost obținerea unei licențe de la Ministerul Italian al Culturii pentru aplicarea tratamentului cu radiații în scopul conservării documentelor, la doze mai mici de 5kGy [16]. Cu toate că nu toți autorii recomandă tratamentul cu radiații, rezultatele arată că iradierea nu mai produce efecte semnificative asupra gradului de polimerizare al celulozei pentru hârtia foarte degradată, similară hârtiei vechi din sec. XVII [20].

O serie de studii efectuate în Brazilia [25-29] au vizat studiul radiorezistenței fungilor izolați de pe cărțile dintr-o bibliotecă dar și testări ale proprietăților mecanice și optice ale unor probe de hârtie de referință, irariate la 15kGy. Rezultatele arată scăderea mai accentuată a rezistenței zero-span față de alte proprietăți mecanice, ceea ce sugerează că fibrele sunt mai afectată decât hârtia în ansamblul ei. Variațiile de culoare detectate instrumentale sunt insesizibile cu ochiul liber.

Studii similare a fost realizate în Argentina [30-32], iar din concluziile acestora se remarcă aceea că efectul îmbătrânirii accelerate este mai puternic decât cel al iradierii. Valorile optime pentru o diminuare minimă a gradului de polimerizare a hârtiei din bagasă și din eucalipt sunt mai mici de mici 3kGy [32].

După incidentul cu *Bacillus anthracis* din SUA (2001) au fost publicate mai multe studii legate de iradierea corespondenței și a materialelor transmise prin poștă, la doze foarte mari (>100kGy), în scopul prevenirii atacurilor bioteriste [33-39]. Chiar dacă dozele sunt cu mult mai mari decât cele necesare tratamentului obiectelor de patrimoniu cultural, rezultatele publicate conțin concluzii de interes privind efectul iradierii asupra documentelor: - într-un studiu de cromatografie de gaze au fost detectați compuși volatili similari celor de la piroliza celulozei, ceea ce sugerează o similitudine a mecanismelor de degradare [37]; - cernelurile nu sunt afectate de iradiere, chiar și la doze mari [38]; - la 100 de kGy rezistența la îndoire scade cu ~ 5% pentru hârtia din reviste și ~15% pentru hârtia de ziar, însă rezultatele sunt puternic afectate de neuniformitatea hârtiei (masa și grosimea ei) [39].

O concluzie generală care se poate desprinde din studiile publicate până în prezent este că, deși gradul de polimerizare se reduce semnificativ, pentru doze absorbite de până la 10kGy efectele colaterale asupra altor proprietăți ale materialelor celulozice sunt nesemnificative, în limita abaterii statistice sau a uniformității materialului testat. O mare parte din rezultatele publicate până în 2016 au fost trecute în revistă într-o publicație a Agenției Internaționale pentru Energie Atomică [40]. Aceasta menționează efectele iradierii asupra hârtiei ca efecte colaterale (*side effects*) care sunt acceptate atunci când este vorba de salvarea unor cantități mari de documente, care nu pot fi tratate eficient și suficient de rapid prin alte metode.

4. Materiale și metode

Înăнд cont de variabilitatea mare a tipurilor de hârtie existente și a stării diferite în care acestea se prezintă în domeniul patrimoniului cultural (îmbătrânită, degradată fizico-chimic sau biologic), pentru studiile experimentale din această teză am utilizat probe dintr-o gama largă de sortimente și tipuri de hârtie: - materiale din celuloză pură (hârtie Whatman – prezentă în majoritatea studiilor din literatură, fibre celulozice autohtone pentru fabricarea hârtiei - din lemn de foioase și de răšinoase, vată din bumbac); - hârtie de fabricație contemporană, de referință (2 tipuri de hârtia de copiator – de fabricație autohtonă și de import, 3 tipuri de hârtie de scris - cretată, obișnuită și cu filigran); - hârtie pentru tipar (offset) și hârtie cu o vechime de până la 110 ani (din colecții de arhivă, biblioteca sau muzeu: 2 cărți publicate în România și 2 în Franța, 2 publicații românești și 3 tipuri de documente din arhivă). Hârtia veche, de fabricație manuală (sec XVI-XIX), a fost disponibilă doar pentru teste nedistructive (FT-IR și FT-Raman).

Pe baza rezultatelor din literatură privind posibilitatea de a obține rezultate noi am selectat următoarele metode analitice de investigare pentru caracterizarea comparativă a materialului celulozic și a efectului iradierii cu radiații ionizante asupra acestuia: analiza termică simultană (termogravimetrie și calorimetrie diferențială), spectroscopie vibrațională cu transformata Fourier în infraroșu (FT-IR) și Raman (FT-Raman), spectroscopie de rezonanță electronică de spin (RES), cromatografie de gaze cu detecție prin spectrometrie de masă (GC-MS), încercări mecanice (de tracțiune, penetrare, sfâșiere, îndoire)[41] și colorimetrie în coordonatele CIE ($L^*a^*b^*$). Cea mai mare parte a testelor le-am efectuat cu echipamentele din laboratoarele departamentului IRASM din Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară dar și cu echipamente din cadrul Universității din București (spectroscopie vibrațională) și CEPROHART SA (încercări fizico-mecanice). Probele din materialele celulozice și hârtia de referință sau din hârtia veche le-am iradiat la iradiatorul SVST Co-60 și la iradiatorul de cercetare CG-5000 din departamentul IRASM – IFIN-HH [42, 43] în diferite geometrii de iradiere, într-un interval de doze mare (până la 100 kGy), pentru a pune în evidență adecvarea metodelor analitice pentru determinarea efectelor iradierii. Pentru studiul mecanismelor de interacție la dozele de interes practic pentru tratamentul de conservare a hârtiei, am detaliat studiile analitice pe un interval de doze mai restrâns (pană la 30kGy) și la debite de doza cuprinse între 0,1kGy/h și 9.3 kGy/h.

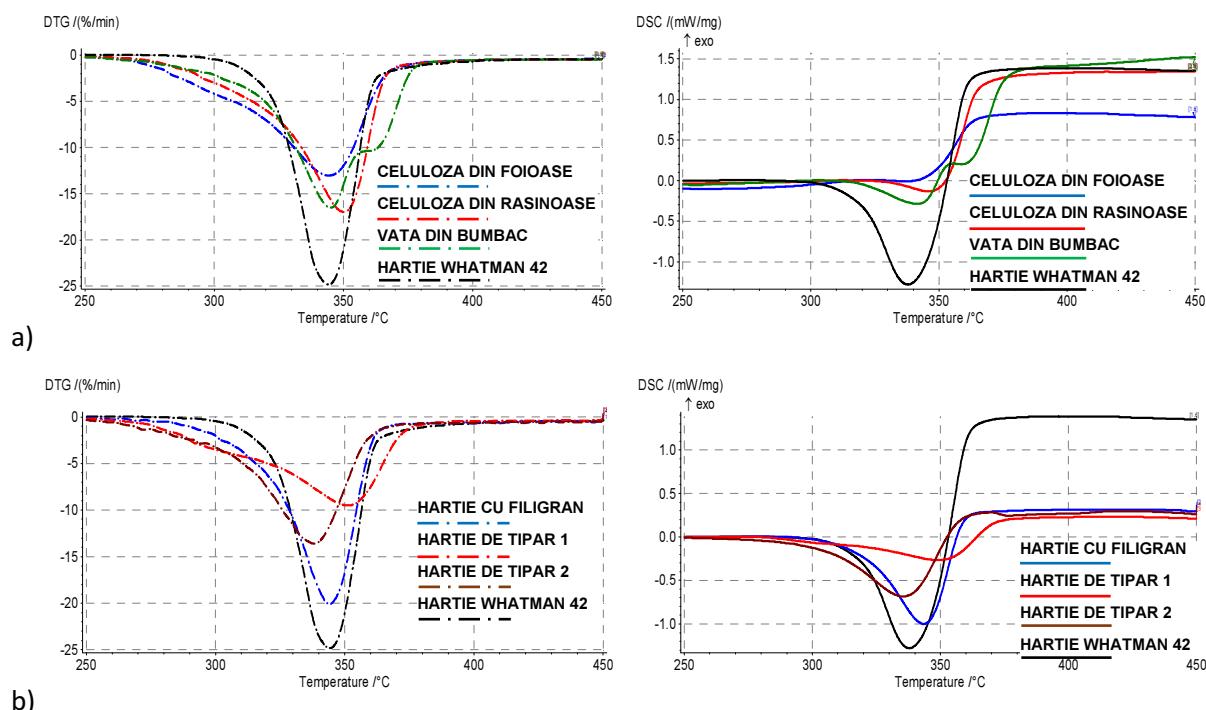
5. Caracterizare fizico-chimică a hârtiei neiradiate

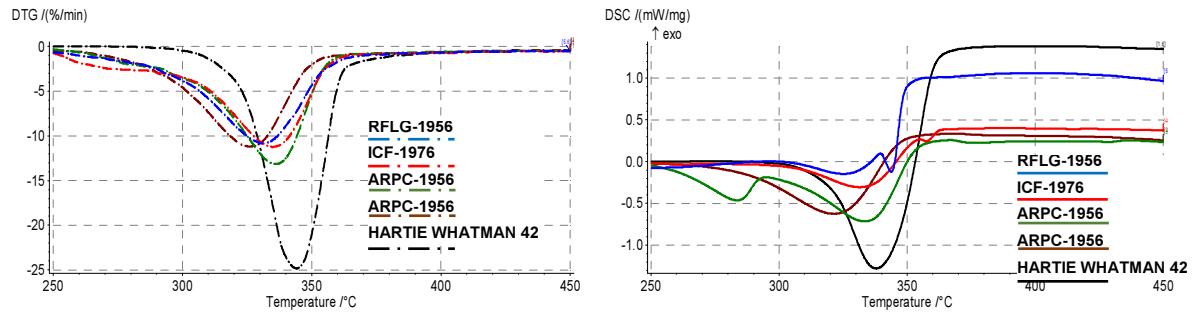
Într-un studiu de analiză termică simultană (termogravimetrie și calorimetrie dinamică diferențială) am pus în evidență diferențele dintre diferite tipuri de fibre celulozice și sortimente de hârtie contemporană sau veche. În figura 5 am reprezentat curbele termogravimetrice diferențiale (DTG) și de calorimetrie dinamică diferențială (DSC) tipice, pentru o parte din materialele testate: celuloza pură, hârtie de referință și hârtie veche. Curbele din figura 5 sunt reprezentate în intervalul de temperatură al picului endoterm de descompunere termică a celulozei, pentru o viteză de încălzire constantă de 10K/min în atmosferă inertă de azot (masa probei ~ 10mg). Pentru comparație, am inclus în fiecare din grafic curbele pentru hârtia Whatman 42. În figura 6 am sumarizat rezultatele obținute pentru trei parametrii termici: pierderea de masă, variația entalpiei și temperatura picului la descompunerea termică a celulozei, pentru toate cele 21 de tipuri de probe testate.

Rezultatele prezentate în acest capitol pun în evidență diferențe între diferite tipuri de fibre celulozice și sortimente de hârtie contemporană sau veche, ca de exemplu:

- O ușoară asimetrie în cazul celulozei din foioase, ce poate fi atribuită unui conținut mai mare de lanțuri moleculare mici (hemiceluloze). Asimetria este mult mai pronunțată în cazul vatei din bumbac, care prezintă aspectul a două picuri suprapuse. Aparent, unul dintre cele două tipuri de fibră din componența vatei din bumbac are o rezistență termică mai mare decât cea din componența hârtiei Whatman 42 și, implicit, un grad de polimerizare mai mare.
- Pentru tipurile de hârtie contemporană testate parametrii procesului de descompunere termică a celulozei se prezintă într-o plajă relativ largă, inferioară celor obținuți pentru hârtia Whatman. Hârtia cu filigran prezintă un pic de descompunere termică foarte apropiat de cel al hârtiei Whatman. Unul din cele două sortimente de hârtie pentru tipar (offset) testate prezintă o asimetrie pronunțată a picului de descompunere termică, ceea ce indică prezența a două tipuri de fibre de celuloză.
- Pentru trei dintre probele de carte veche (*Radioactivitatea - 1956, Annual Review of Physical Chemistry - 1956, Annual Review of Physical Chemistry - 1976*), curbele au o formă similară cu cele obținute pentru hârtia Whatman, însă parametrii picului DSC sunt mai mici. Pierderea de masă mai mică indică un conținut mai redus de celuloză și deplasarea către temperaturi mai mici a picului de descompunere termică indică un grad de polimerizare a celulozei mai redus. Aceasta poate proveni dintr-o calitatea inițială mai slabă a celulozei din lemn și din degradarea ei în timp. La probele din cărțile publicate în 1976 se observă două trepte de descompunere (două picuri la curbele diferențiale DTG, respectiv DSC), datorate probabil utilizării a două tipuri de fibre celulozice.

Pierderea de masă la descompunerea termică a celulozei (raportată la masa totală de substanță uscată - figura 6a) oferă informații privind conținutul de celuloză al hârtiei respective. Descompunerea termică a celulozei pure în atmosferă inertă conduce la obținerea unui rezidu carbonizat, de circa 20-30% la 350°C, a cărui masă scade în continuare cu o pantă ușoară odată cu creșterea temperaturii. Hârtia cu filigran are o pierdere de masă similară celulozei pure, ceea ce indică un procent scăzut de aditivi. Hârtia Whatman 42 are pierderea de masă și temperatura de descompunere termică a celulozei mai mici decât hârtia Whatman 1CHR. Aceasta sugerează o dependență a pierderii masice și implicit a masei reziduului carbonizat de gradul de polimerizare a celulozei respective: celuloza cu un grad de polimerizare mai mare are o rezistență termică mai mare și suferă o descompunere mai avansată decât celuloza cu un grad de polimerizare mai mic (reziduu carbonizat mai mic).





c)

Figura 5 Curbele DSC și DTG pentru a) probe din celuloză pură: celuloză din foioase, celuloză din răšinoase, vată din bumbac și hârtia Whatman 42; b) hârtie cu filigran și două sorturi de hârtie de tipar; c) probe din carte veche (*Radioactivitatea, A.S Sanielevici – RFLG-1956, Introducere în Chimia Fizică, I.G.Murgulescu – ICF-1976, Annual Review of Physical Chemistry, v7 – ANPC-1956, Annual Review of Physical Chemistry, v27 – ANPC-1976*).

Variatia entalpiei, ΔH (W/g), nu prezinta o corelație foarte bună cu pierderea de masă pentru zona de descompunere termică a celulozei: prezența aditivilor face ca sortimentele de hârtie cu un conținut mare de aditivi de umplere și/sau de opacizare (hârtia pentru copiator, hârtia cretată) să aibă o valoare mai mică a energiei absorbite pentru unitatea de masă de celuloză care se descompune termic. Pe de altă parte, fibrele din lemn prezintă valori mai mici ale energiei absorbite în procesul de descompunere termică decât cele obținute pentru probele de hârtie veche. Aceasta indică contribuția altor factori la rezistența termică a hârtiei decât gradul de polimerizare a celulozei. Valorile obținute pentru hârtia veche, mai mari decât cele pentru hârtia contemporană, sugerează că este vorba de alți factori decât aditivii de încleiere utilizați, prezenți de regulă într-un procent masic foarte mic (~1%) și care acționează la nivelul fibrelor celulozice și mai puțin la nivelul fibrilelor din care sunt alcătuite acestea. În general, temperatura maximului picului DTG este mai mare decât cea a maximului picului DSC (pierderea de masă este înregistrată ulterior absorbiției de energie). Câteva dintre cazurile analizate prezintă abateri de la aceasta regulă (vata din bumbac) sau o diferență foarte mică între maximele celor 2 picuri (calendar din 1894, hârtie cu filigran, hârtie pentru copiator CEPROHART, hârtie Whatman 1CHR).

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele privind reziduul de piroliză la descompunerea termică până la 600°C, în aer sintetic: 50ml/min, 20K/min. Acesta furnizează informații privind conținutul procentual de aditivi anorganici (aditivi de umplere, opacizare și/sau înălbire) utilizati la sortimentele de hârtie respective. Se observă că reziduul de piroliză pentru probele din celuloză pură este foarte mic (1-3%) cu excepția celulozei din răšinoase (6.6%). Pentru probele din hârtie pentru tipar (cărți și publicații vechi) reziduul de piroliză este mult mai mare (23-27%) cu excepția publicației din 1978 (tip ziar). Un reziduu de piroliză mai mare (27-31%) se observă la hârtia pentru copiator.

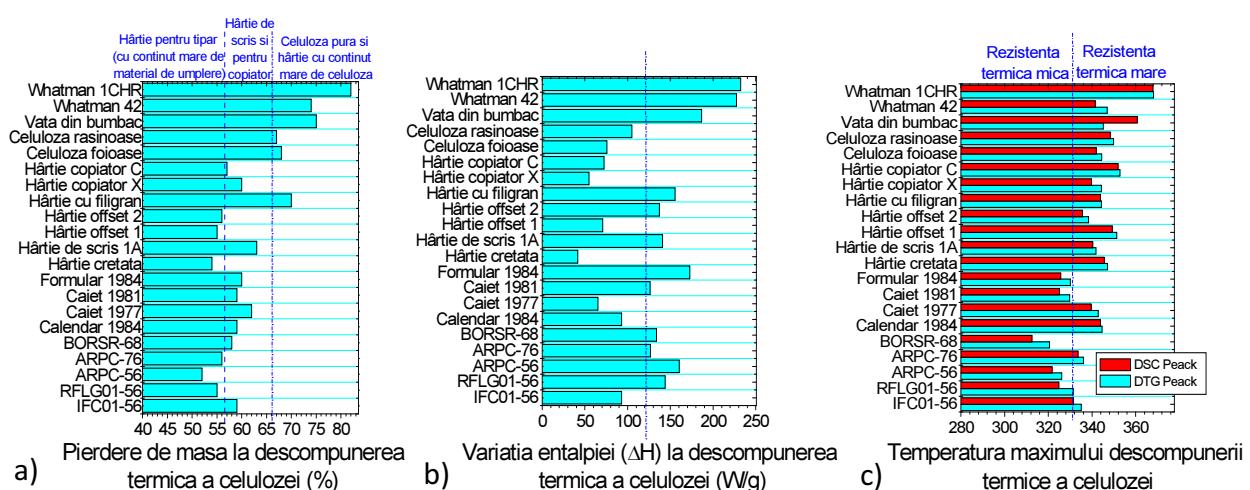


Figura 6 Parametrii picului de descompunere termică a celulozei: a) pierdere de masă (% din substanță uscată), b) variația entalpiei la descompunerea termică și c) temperatura maximului picului de descompunere termică a celulozei (Peak).

Tabelul 1 Reziduul de piroliza la 600°C (aer sintetic: 50ml/min, 20K/min) pentru probele din fibre celulozice, hârtie Whatman și pentru copiator și probele din cărțile și publicațiile vechi.

Proba	Reziduul de piroliza la 600°C (%)
Celuloză din foioase	1.3
Celuloză din răšinoase	6.6
Vată din bumbac	2.9
Hârtie WHATMAN 42	1
Hârtie de copiator XEROX	27.1
Hârtie de copiator CEPROHART	30.9
Radioactivitatea -1956	23.8
Annual Review of Physical Chemistry - 1956	26.5
Annual Review of Physical Chemistry - 1976	25.6
Introducere în Chimia Fizica - 1976	25
Buletinul Oficial al RSR -1968	9.9
Calendar pentru toți romani -1894	25.2

În literatură sunt prezentate mai multe încercări de stabilire a unei corelații între anumiți parametrii ai degradării termice, gradul de polimerizare a celulozei și/sau vechimea materialului celulozic [47-49]. Într-un mod similar se poate porni de la premisa că o astfel de corelație poate fi stabilită și în cazul degradării induse de iradierea cu radiații ionizante. Am constatat însă că o serie de factori îngreunează sau împiedică stabilirea unei corelații directe:

- Descompunerea termică a amestecului de fibre de celuloză produce picuri parțial suprapuse. Deconvoluția este dificilă atunci când fracția unui tip de fibre este mult mai mică decât a celuilalt tip și/sau distribuția maselor moleculare este relativ largă.
- Prezența unor irregularități în curbele DSC la finalul descompunerii termice (procese aparținând reziduului carbonizat), afectează acuratețea determinării temperaturii de sfârșit a picului.
- Prezența în cantitate mare a aditivilor poate întârzi procesul de descompunere termică și deplasează picul de descompunere termică la temperaturi mai mari.
- Prezența unor picuri DSC endoterme, în zona 150-250°C, fără corespondent de pierdere de masă, indică prezența unor procese de tipul tranzițiilor de fază, care și ele pot deplasa la temperaturi mai mari picul de descompunere termică a celulozei.
- Distribuția masei moleculare a celulozei, întrinsecă și extinsă datorită factorilor ce contribuie la degradarea celulozei, contribuie la asimetria și lărgirea picurilor de descompunere termică.

În studiul de spectroscopie vibrațională am verificat că aceasta poate fi utilizată pentru confirmarea prezenței și tipului aditivilor anorganici utilizati la fabricația hârtiei și identificarea altor componente (aditivi). În figura 7 am reprezentat spectre FT-IR și FT-Raman reprezentative, pentru patru sortimente de hârtie. Zona de amprentare (1800-800) cm⁻¹ și zona vibrațiilor de întindere CH stretch (3000-2800) cm⁻¹ [50,51] prezintă o structură de benzi similară, datorată conținutului ridicat de celuloză din probe. Diferențe semnificative apar la cele două probe de hârtie de copiator prin banda distinctă de la 1795 cm⁻¹, prin lărgimea benzii de la 1445 cm⁻¹ și despărțirea de la 875 cm⁻¹, care indică prezența carbonatului de calciu într-o cantitate semnificativă [52]. Grupul benzilor de absorbție din regiunea (1400 - 1200) cm⁻¹ se datorează componentei cristaline a fibrelor de celuloza. Raportul dintre aria benzii de la (1372–1375) cm⁻¹ (banda C-H) și aria relativ constantă a benzii de la 2900 cm⁻¹ (CH stretch) poate fi asociat factorului de cristalinitate (CF) iar raportul dintre banda de la 1429 cm⁻¹ (CH₂ scissoring) și banda hidrogenului legat de la 898 cm⁻¹ poate fi asociat tăriei legăturilor de hidrogen [50, 51]. O alta zonă de interes este cea a benzii de absorbție corespunzătoare apei adsorbite (1750-1600) cm⁻¹ [51]. Peste aceasta se suprapun două benzi care pot fi atribuite grupărilor carbonil: benzile de la 1733 cm⁻¹ (C=O stretch [51]) și 1601 cm⁻¹ [53]. Acestea apar distinct în spectrul hârtiei din publicația de la 1968 și sub forma unor „umeri” în spectrele celorlalte tipuri de hârtie (mai vizibil la hârtia de copiator decât la hârtia Whatman). Numărul grupărilor carbonil este asociat cu calitatea celulozei (gradul de polimerizare) utilizate la fabricarea hârtiei și cu degradarea celulozei (reducerea gradului de polimerizare), în timp sau datorită altor factori degradativi [51]. Vechimea hârtiei publicației din 1968 și calitatea mai slabă a fibrelor utilizate (tip hârtie de ziar) confirmă această ipoteză. În cazul hârtiei de copiator, procesul de îndepărțare a ligninei din fibrele din lemn provoacă rupturi ale macromoleculei de celuloză și induce un conținut mai mare de grupări carbonil decât la hârtia Whatman.

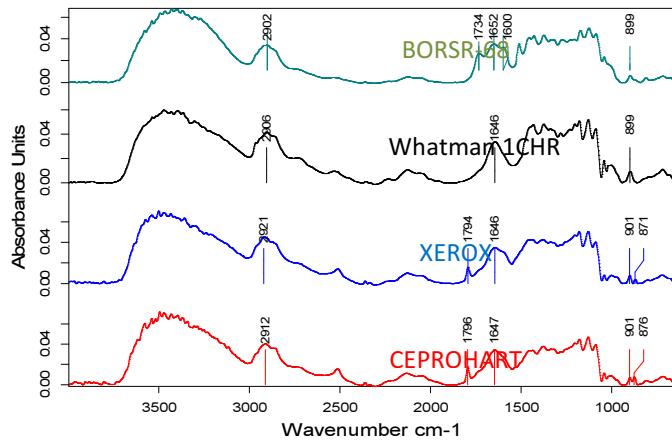


Figura 7 Spectre vibraționale FT-IR de reflexie (obținute cu sondă externă IR) pentru cinci sortimente de hârtie: Buletinul Oficial al RSR, I, nr. 105-107, 1968, hârtie Whatman, hârtie de copiator XEROX, hârtie de copiator CEPROHART.

Și pentru spectroscopia vibrațională IR sunt raportate încercări de corelare a unor parametrii (raportul intensității sau ariei unor benzi specifice) cu gradul de polimerizare a celulozei [51]. În acest caz dificultățile sunt date de:

- Suprapunerea benzilor de interes cu alte benzile spectrului celulozei și/sau ale aditivilor. Deconvoluția benzilor este dificilă, mai ales în cazul probelor de hârtie veche a căror compoziție nu este cunoscută sau care suferă în timp modificări majore.
- Influența apei absorbite în probă, care modifică și ea (prin superpoziție) poziția și lărgimea spectrală a benzilor de interes.

În studiul de spectroscopie vibrațională am identificat două zone de interes pentru studiului efectului iradierii asupra materialului celulozic, care prezintă diferențe pentru tipurile de hârtie testate: banda vibrațiilor C=O de întindere (grupări carbonil) și banda vibrațiilor OH (legături de hidrogen intra- și intermolecularare).

6. Evaluarea degradării induse de radiația ionizantă pentru probe de hârtie de referință

În studiul de evaluare a degradării induse de radiația ionizantă pentru probe de hârtie de referință am utilizat atât analiza termică și spectroscopia vibrațională cât și încercări mecanice (de tracțiune, penetrare, sfâșiere, îndoire), colorimetrie în coordonatele CIE ($L^*a^*b^*$), spectroscopia de rezonanță electronică de spin (RES) și cromatografia de gaze cu detecție prin spectrometrie de masă (GC-MS). Iradierea probelor am efectuat-o la iradiatoarele IRASM din IFIH-HH, pe un domeniu extins de doze absorbite (pană la 100 kGy) și cu debite de doză între 0,1 kGy/h și 100 kGy/h.

În figurile 8 și 9 sunt prezentate o parte din rezultatele obținute la testarea modificărilor induse de radiația ionizantă asupra procesului de descompunere termică, pentru probe de hârtie de referință (în intervalul 0-100kGy) și probe de hârtie veche (în intervalul 0-15kGy) iar în figurile 10 și 11 sunt o parte din rezultatele obținute la testarea proprietăților mecanice.

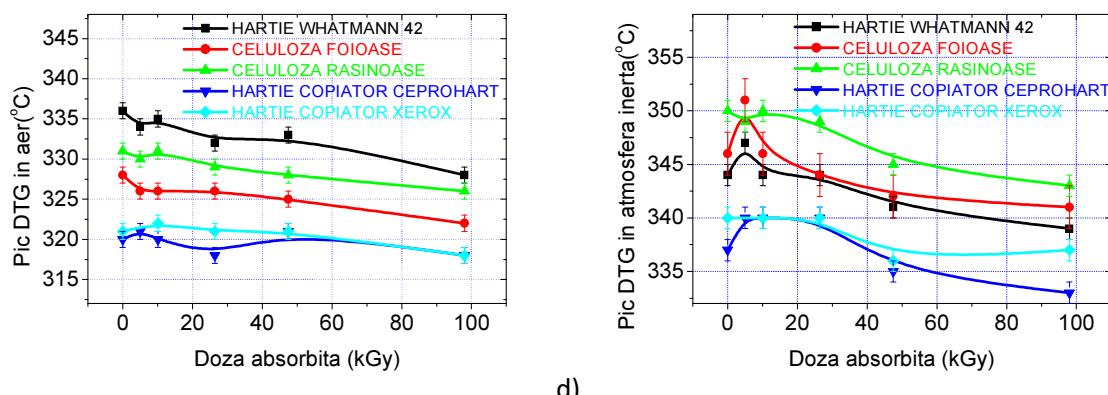
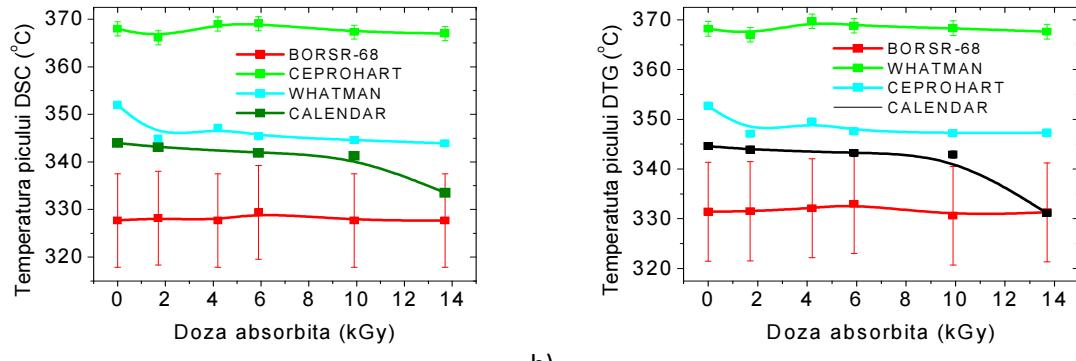


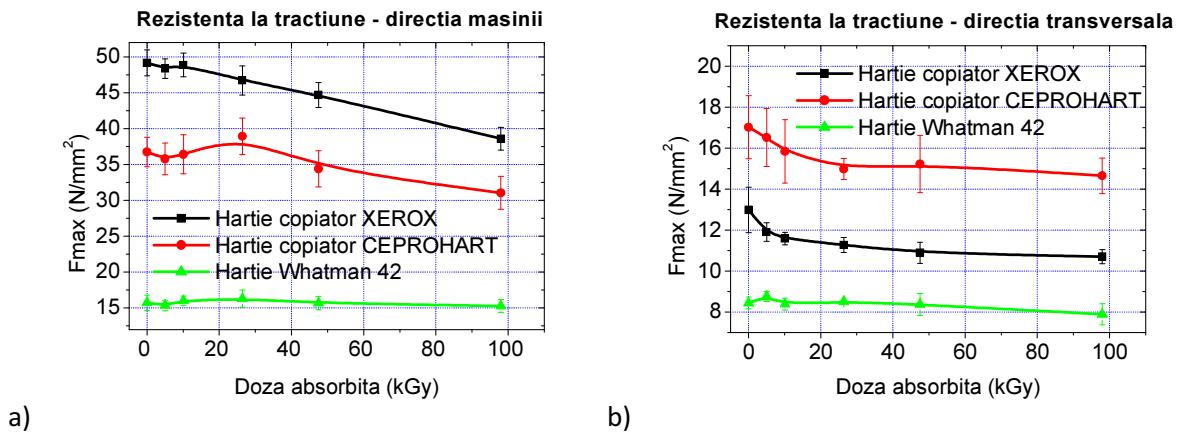
Figura 8. Temperatura picului DTG de descompunere termică a celulozei în funcție de doza absorbită, (a) în atmosferă oxidativă și (b) în atmosferă inertă (10K/min, aer sintetic, respectiv azot, 40ml/min), pentru hârtia Whatman 42, celulozele de foioase și răšinoase și hârtiile pentru copiator produse de CEPROHART și XEROX.



a)

b)

Figura 9 Dependența de doza absorbită pentru (a) temperatura maximului picului DSC și (b) temperatura maximului picului DTG la descompunerea termică a celulozei (10K/min, atmosferă inertă: azot 40ml/min), pentru probe din Buletinul Oficial al RSR – 1968, hârtie Whatman, hârtie de copiator produsă de CEPROHART SA și hârtia veche din Calendarul creștin-ortodox (1894).



a)

b)

Figura 10 Dependența de doza absorbită în intervalul (0-100) kGy pentru forța maximă la tractiune pe direcția mașinii (longitudinal) (a) și perpendicular pe direcția mașinii (transversal) (b). Barele de eroare indică deviația standard pentru 10 epruvete/test în cazul hârtiei de copiator și 5 epruvete/test pentru hârtia Whatman.

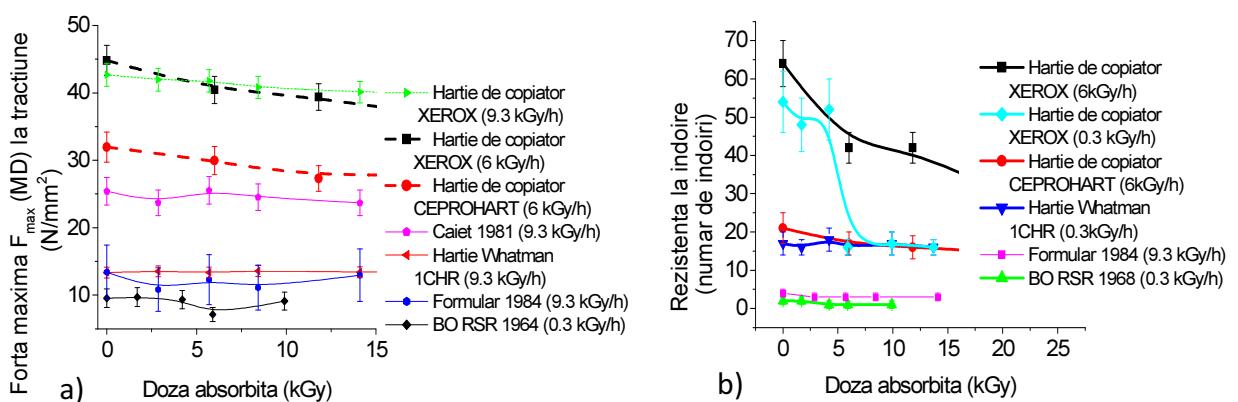


Figura 11 Dependența proprietăților mecanice de doza absorbită în intervalul (0-15) kGy: a) Forța maximă la tractiune pe direcția mașinii (longitudinal), b) Rezistența la îndoire, pentru 6 tipuri de hârtie (cele două tipuri de hârtie de copiator, hârtia Whatman 1CHR și două probe de hârtie veche - Caiet din 1981, Formular din 1984 și Buletinul Oficial al RSR din 1968).

Parametrii picului de descompunere termică a celulozei prezintă o dependență uniformă de doza absorbită pentru doze mai mari de 25kGy însă în intervalul (0-10) kGy nu este vizibilă o dependență certă a parametrilor termici de doza absorbită [54]. În cazul uneia dintre hârtiile de

copiator (CEPROHART) se observă chiar o creștere aparentă a temperaturii maximului picului de descompunere termică. O comportare similară am obținut pentru majoritatea parametrilor de rezistență mecanică a hârtiei: o dependență uniformă de doza absorbită pentru doze mai mari de 25kGy, similară pentru toate tipurile de hârtie testate [54]. Scăderea rezistenței la sfâșiere și a rezistenței la penetrare este mai accentuată pentru hârtia de copiator (fibre de celuloza din lemn și conținut ridicat de carbonat de calciu) decât pentru hârtia Whatman (fibre de celuloză pură, cu grad de polimerizare mare). Ținând cont de faptul că reducerea gradului de polimerizare a celulozei este substanțială la aceste doze [10, 17] și este mai mare atunci când gradul de polimerizare inițial este mai mare [20], ar fi trebuit ca scăderea rezistenței mecanice să fie mai importantă în cazul hârtiei Whatman. Rezultatul experimental diferit sugerează că trebuie luat în considerare și alți factori pe lângă gradul de polimerizare a celulozei. Reducerea lungimii macromoleculei de celuloză în cazul hârtiei Whatman este compensată de alte aspecte care contribuie la rezistența mecanică a ansamblului macromolecular (structura de legături de hidrogen, de exemplu). Scăderea rezistenței la sfâșiere este mai accentuată pentru hârtia de copiator supusă procedeului de îmbătrânire accelerată. Aceasta se poate explica prin faptul că structura supramoleculară la nivelul a fibrilar este modificată de acțiunea sinergică a temperaturii și a apei absorbite.

O parte din rezultatele le-am obținut la testarea modificărilor induse de radiația gamma asupra culorii hârtiei sunt prezentate în figura 12. Pentru comparație, am inclus și hârtia de copiator (CEPROHART) asupra căreia a fost aplicat, după iradiere, un tratament de degradare accelerată (6 zile la 80 °C și umiditate excesivă - RH 100%). În figura 13 am reprezentat rezultatele obținute la testarea gradului de alb și opacității pentru probe de hârtie de referință și hârtie veche, iradiate la doze până la 30kGy, la debite de doza între 0.3kGy/h și 9.3 kGy/h.

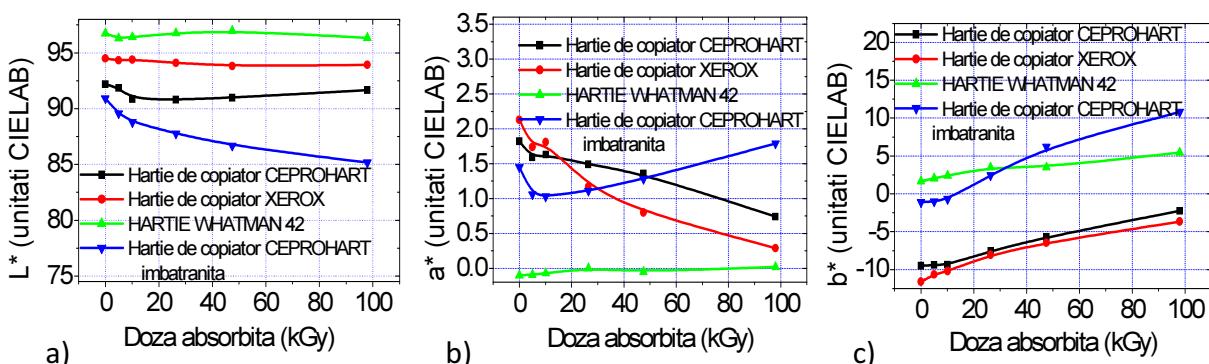


Figura 12 Modificările de culoare induse de iradiere pentru trei tipuri de hârtie : Whatman 42, XEROX și CEPROHART în intervalul (0-100) kGy, exprimate prin coordonatele CIE L*a*b*: a) Luminozitatea (L^*), b) coordonata verde/roșu (a^*), c) coordonata albastru/galben (b^*).

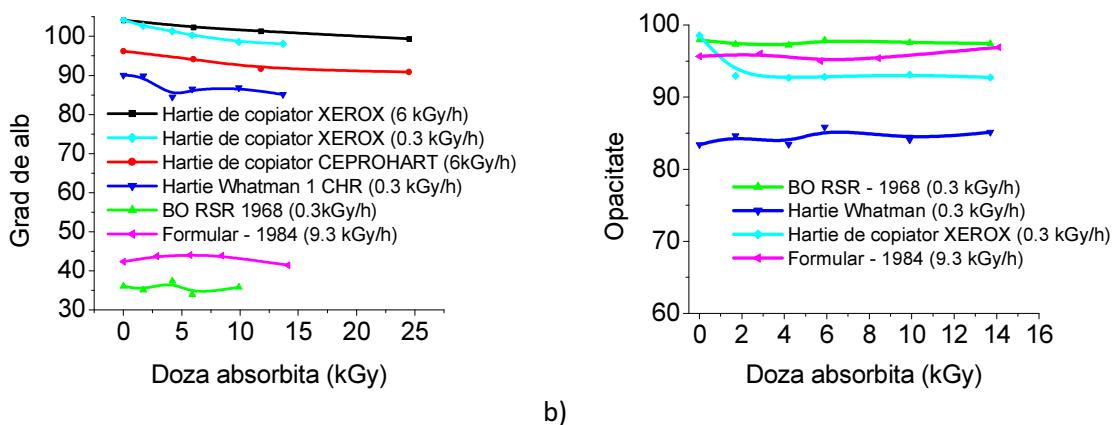


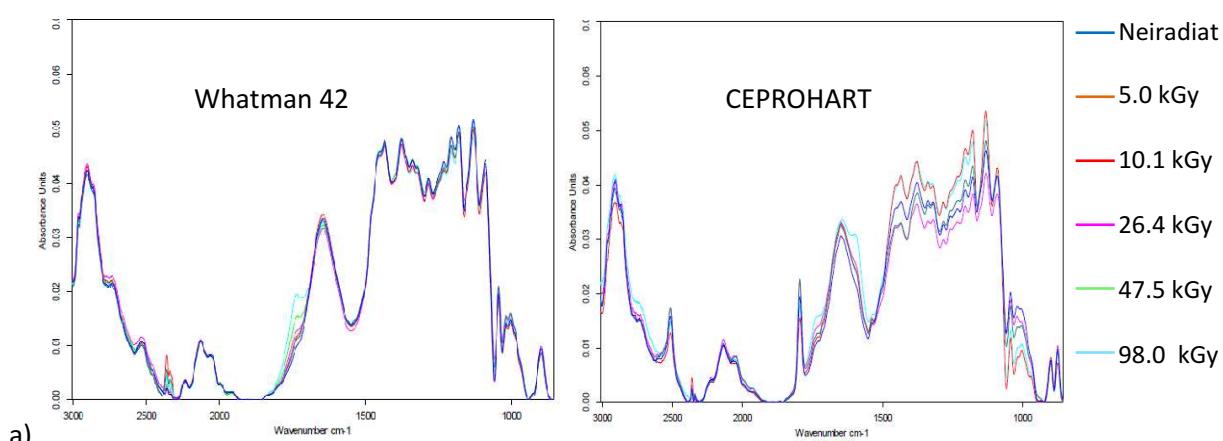
Figura 13 Modificări ale proprietăților optice ale hârtiei induse de iradiere pentru cinci tipuri de hârtie (Whatman 1 CHR, XEROX, CEPROHART, Buletinul Oficial RSR-1968, Formulare – 1984), iradiate în intervalul (0-25) kGy la diferite debite de doza: a) indicele de alb, b) opacitatea.

Modificarea luminozității (L^*) este nesemnificativă (< 2 unități, nesesizabilă cu ochiul liber) pentru toate cele trei tipuri de hârtie, față de modificarea indușă de tratamentul de degradare accelerată aplicat la hârtia CEPROHART (~ 10 unități). Indicele verde/roșu (a^*) prezintă o scădere uniformă (mai puțin roșu) mai mică de 2 unități, atât pentru hârtia XEROX cât și pentru hârtia CEPROHART. Pentru că în cazul hârtiei Whatman aceasta scădere nu este prezentă, modificarea parametrului a^* poate fi asociată prezenței carbonatului de calciu în cele două tipuri de hârtie de copiator. Dependența neuniformă obținută în cazul hârtiei CEPROHART supusă tratamentului de îmbătrânire confirmă aceasta ipoteză: centrii de culoare excitați de radiația ionizantă în structura cristalină a carbonatului de calciu sunt dezexcitați la tratamentul termic. Stabilitatea centrilor de culoare induși suplimentar de iradierea la doze mari este mai mică decât cea a celor induși de iradierea la doze mici. Valoarea b^* (coordonata albastru/galben) crește uniform cu doza absorbită pentru toate probele de hârtie testate (mai mult galben și mai puțin albastru), ceea ce creează, la doze foarte mari, un aspect îngălbinit al hârtiei.

Scăderea uniformă a indicelui de alb și a strălucirii este prezentă pentru toate probele testate, pe întreg intervalul de doză absorbită analizat. Scăderea mai redusă a acestor parametrii în cazul hârtiei Whatman indică o contribuție mai mare a modificărilor induse de iradiere asupra carbonatului de calciu decât cea a modificărilor induse asupra celulozei. Absența revenirii acestor parametrii la valori mai mari după tratamentul de degradare accelerată (hârtia CEPROHART) indică o stabilitate mai mare a modificărilor induse de radiația ionizantă asupra carbonatului de calciu decât cea indușă celulozei. și în acest caz modificările induse de tratamentul de degradare accelerată (pentru hârtia CEPROHART neiradiată) sunt mai mari decât cele induse de iradierea la 100kGy.

În figura 14 am reprezentat spectrele FT-IR și FT-Raman tipice, pentru hârtie Whatman și hârtie de copiator. Diferențele dintre spectrele vibraționale ale hârtiei iradiate și neiradiate sunt mici. În spectrele FT-IR diferențele apar mai ales în ceea ce privește legăturile nesaturate C=O, identificate prin „umărul” de la 1730 cm^{-1} . Banda îngusta de la 1796 cm^{-1} atribuită carbonatului de calciu [52], aflată în cantitate mare în compoziția hârtiei de copiator, are și ea o variație însă aceasta se poate atribui suprapunerii cu banda largă a apei absorbite de la 1640 cm^{-1} și/sau neuniformității carbonatului de calciu. Prezența benzilor de la 1603 cm^{-1} din spectrul Raman al hârtiei de copiator se poate atribui unor cicluri aromatice, indicând prezența ligninei [55], iar banda de la 713 cm^{-1} confirmă prezența carbonatului de calciu.

Factorul de cristalinitate, calculat ca raport al benzilor ($1372\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$ și 2900 cm^{-1} (figura 15 a)) nu prezintă o dependență certă de doza absorbită. Aceasta arată că reducerea importantă a gradului de polimerizare nu are o consecință directă acestuia. Aria benzii de la 1730 cm^{-1} (atribuită grupărilor carbonil – figura 15 b) prezintă însă o dependență crescătoare de doza absorbită, cvasilineară pentru doze mai mari de 25kGy, similară pentru materialele din celuloza pură, respectiv cele două tipuri de hârtie de copiator. Rezultatele obținute confirmă rezultatele rapoarte în literatura [51,55] pentru celuloza din bumbac (hârtia Whatman).



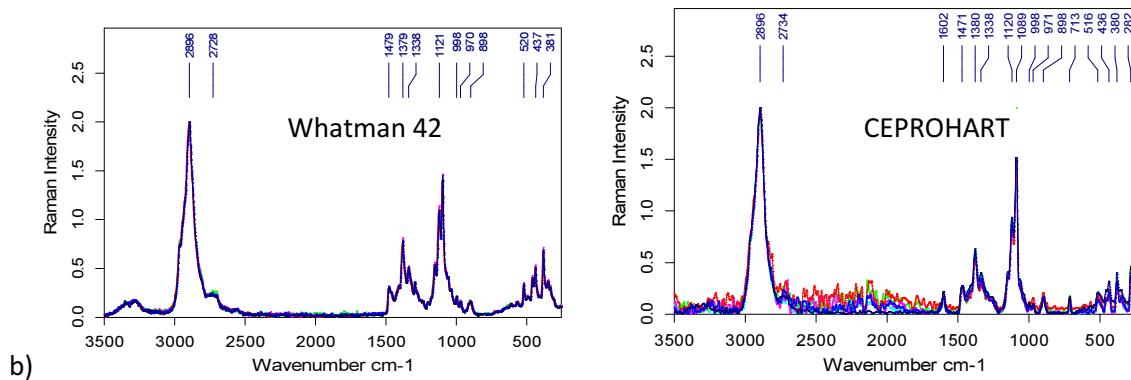


Figura 14 Spectrele (a) FT-IR, în intervalul (850-3000) cm^{-1} (64 de scanări, pastile de KBr cu 1 mg probă la 300 mg KBr) și (b) FT-Raman, în intervalul (3500-250) cm^{-1} (laser de 1064 nm la 100mW, 100 de scanări per probă), pentru probe din hârtia Whatman și hârtie de copiator neiradiate și iradiate în interval (0-100) kGy.

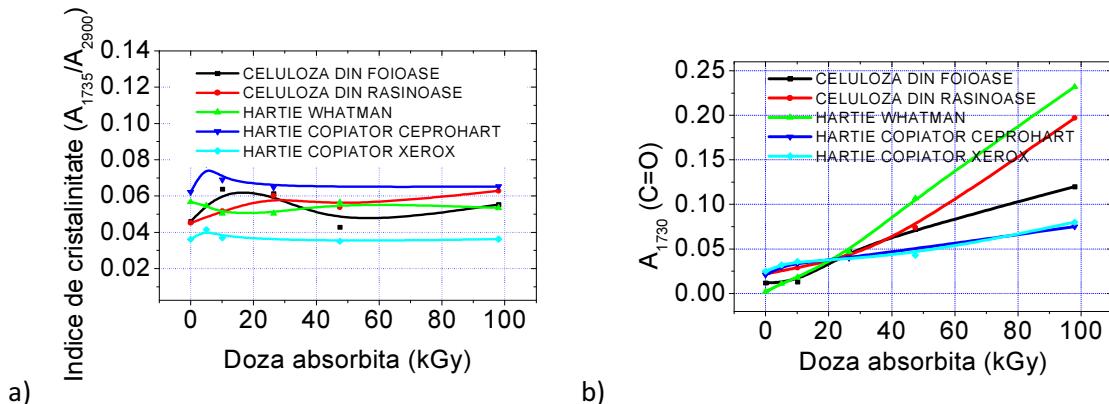


Figura 15 Indicele de cristalinitate (a) și aria benzii legăturilor carbonil (b) pentru celulozele din foioase și răšinoase, hârtia Whatman 42, hârtie de copiator CEPROHART și XEROX.

Intensitatea semnalului RES central (figura 16) nu se saturează până la doza de 100kGy. Intensitatea pentru hârtia Whatman (din celuloză pură) este mai mare decât cea de la fibrele celulozice din lemn (de foioase, respectiv răšinoase) și pentru hârtia de copiator, datorită conținutului mai mare de celuloză cristalină. Acest rezultat este în acord cu valorile calculate pentru factorul de cristalinitate (figura 14 a). Sunt de remarcat valorile mari ale intensității semnalului RES central pentru celuloza din răšinoase, mult mai mari față de celuloza din foioase și apropiate de cele obținute pentru vata din bumbac și hârtia Whatman. La hârtia de copiator semnalul RES este distorsionat de prezența carbonatului de calciu. Scăderea semnalului RES datorată eliberării în timp a radicalilor trapați este mai rapidă în primele săptămâni după iradiere, iar semnalul RES devine aproape stabil după 4 săptămâni. Aceasta indică o posibilă continuare (latență) a modificărilor structurale și chimice ale celulozei după iradiere, care trebuie avută în vedere la efectuarea testelor post-iradiere.

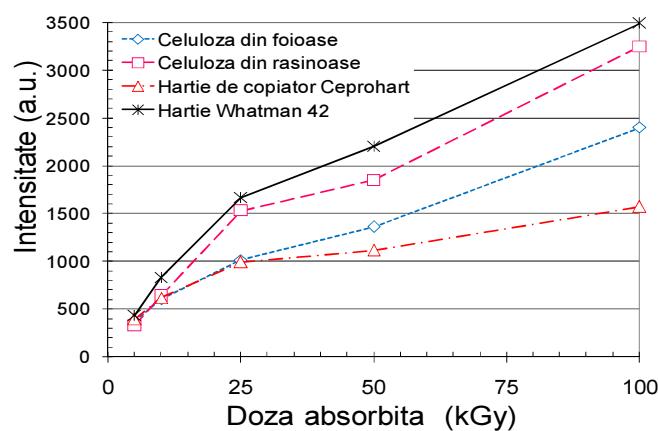


Figura 16 Intensitatea semnalului RES central, imediat după iradiere, în funcție de doza absorbită, pentru: celuloza din foioase, celuloza din răšinoase, hârtie de copiator CEPROHART, vata din bumbac, și hârtia Whatman.

Analiza HS/TD/GC/MS a hârtiei de copiator XEROX a evidențiat aceiași compuși organici volatili raportați în literatura [37]. În general, concentrația compușilor organici volatili crește neliniar cu doza absorbită. Compușii volatili cu o dependență crescătoare a concentrației față de doza absorbită (fig. 17) sunt: 11: pentan; 21: esterul isopropilic al acidului formic; 30: tetrahidro-furan; 58: decan; 64: undecan 66; 67: 1-dodecena; 68: dodecan; 69: decanal; 71: undecanal

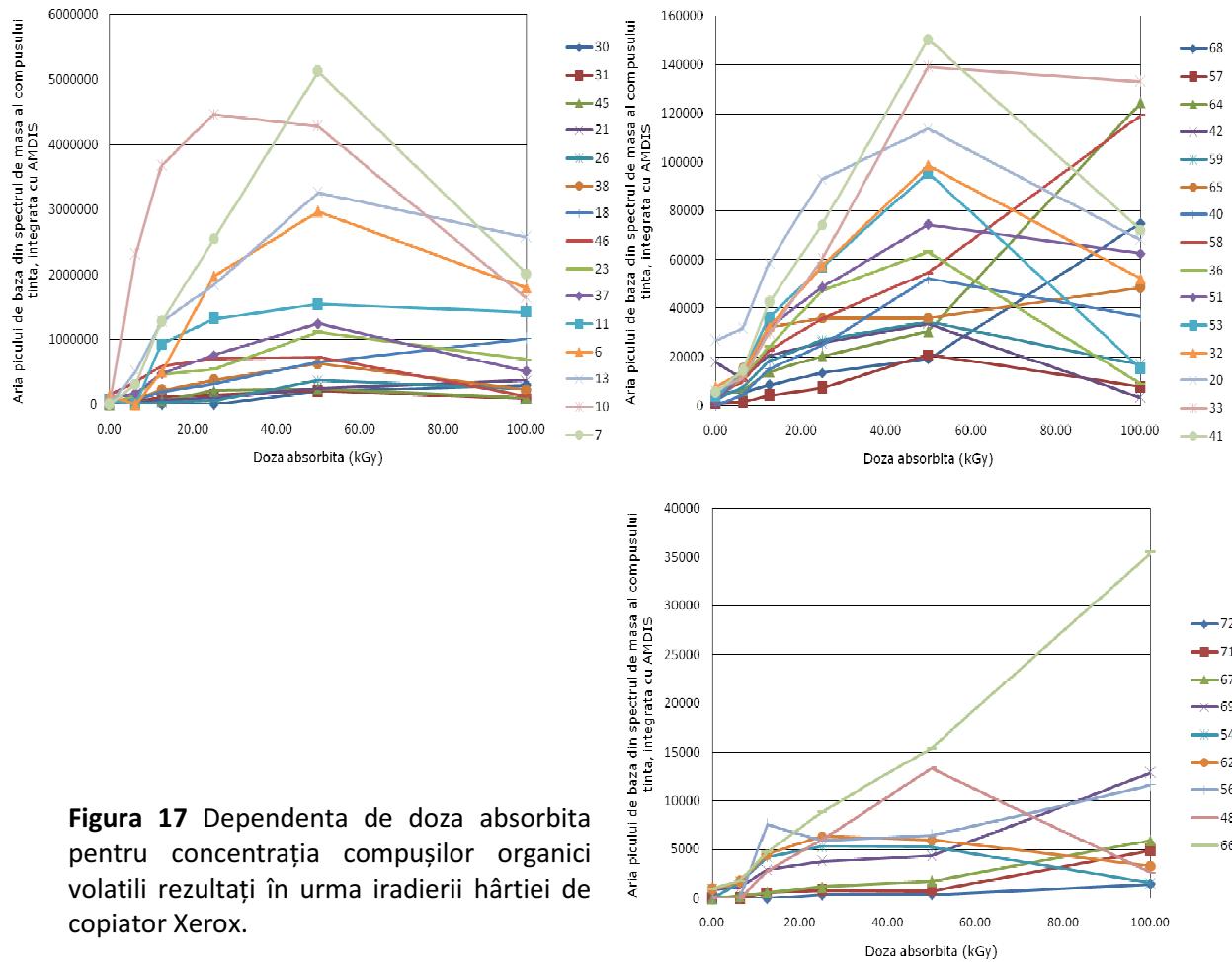


Figura 17 Dependenta de doza absorbita pentru concentrația compușilor organici volatili rezultați în urma iradierii hârtiei de copiator Xerox.

Pentru studiu de cinematică de degradare am ales ca material o hârtie de calitate inferioară, dintr-o arhivă, cu o vechime de mai mare de 40 de ani (Buletinul Oficial al Republicii Socialiste România, Nr. 105-107 /1968). Pentru a elimina interferența apei adsorbite în probele de hârtie, probele au fost supuse unui ciclu de deshidratare prin încălzire până la 120°C.

Am determinat energia de activare în două moduri: utilizând ecuația Kissinger – pentru 4 viteze de descompunere termică: 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min și 20 K/min (Ea^{DSC}), respectiv prin determinarea energiei corespunzătoare unui grad de izoconversie de 50% conform datelor DTG (Ea^{DTG}). Rezultatele sunt reprezentate grafic în figura 18.

Diferențele obținute pentru energia de activare calculată prin cele 2 metode sugerează existența unor procese (tranzitii) fără pierdere de masă la descompunerea termică a hârtiei ce pot fi atribuite legăturilor de hidrogen care „susțin” ansamblul macromolecular complex al hârtiei. Dependența neuniformă de doza absorbită a parametrilor studiați se datorează neuniformității dintre cele 6 fascicule din publicația BO RSR -1968 luate în studiu.

Conținutul de grupări carbonil și carboxil nu afectează în mod direct proprietățile mecanice (macroscopice) ale hârtiei însă se presupune ca prezența acestora reprezintă un indiciu al scăderii durabilității hârtiei (rezistenței la îmbătrânire) [10, 20, 51]: poziția grupărilor carbonil și carboxil în lanțul macromolecular al celulozei reprezintă puncte slabe (*hot spots*) pentru reacții degradative ulterioare. Experimentele din literatură indică o concentrație a grupărilor carboxil induse prin iradiere

mult mai mică decât cea a grupărilor carbonil [51] iar studiul pe care l-am realizat se referă numai la evaluarea acestora din urmă. Pe lângă metodele clasice (chimice) de evaluare a conținutului grupărilor carbonil [20], spectroscopia vibrațională oferă o alternativă minim invazivă (ATR) sau ne-invazivă (cu sondă externă) de determinare a acestora. Am prelucrat spectrele FT-IR printr-o metodă similară celei descrise în [51], prin scăderea curbei FT-IR corespunzătoare probei neiradiate din curba FT-IR a probelor iradiate. Spre deosebire de [51], pentru a elimina efectul inducției de variație cantității de apă absorbită în probă și a altor benzi care interferă în regiunea benzii apei absorbite, am aplicat o tehnică de deconvoluție înainte de scăderea curbelor respective. La hârtia Whatman am obținut prin procedeul descris mai sus doar 2 benzi, parțial suprapuse, din care una corespunde vibrațiilor C=O stretch. Pentru celelalte tipuri de probe am obținut mai multe picuri (provenite probabil din impurități sau aditivi, în cazul hârtiei de copiator) însă în toate spectrele deconvolute este prezentă banda la $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ corespunzătoare grupărilor carbonil.

În figura 19 am reprezentat dependența de doză a diferenței ariei benzii carbonil pentru probele neiradiate față de proba neiradiată, fitată cu funcția propusă de Baccaro într-un studiu efectuat doar pe hârtie Whatman [51]. Rezultatele le care le-am obținut pentru materialele din celuloza pură (hârtia Whatman și fibre de celuloză din lemn de foioase, respectiv răšinoase) sunt în concordanță cu cele raportate de Baccaro (parametrul $b = 0.8$). La hârtia pentru copiator am constatat o creștere mai redusă a ariei benzii de absorție IR corespunzătoare grupărilor carbonil. Aceasta poate fi corelată cu numărul mai mare de grupări carbonil prezent în probele neiradiate, ceea ce presupune o disponibilitate mai mică pentru formarea de noi grupări carbonil, sau cu prezența unor aditivi care au un rol inhibitor pentru oxidarea inducă de radiația ionizantă.

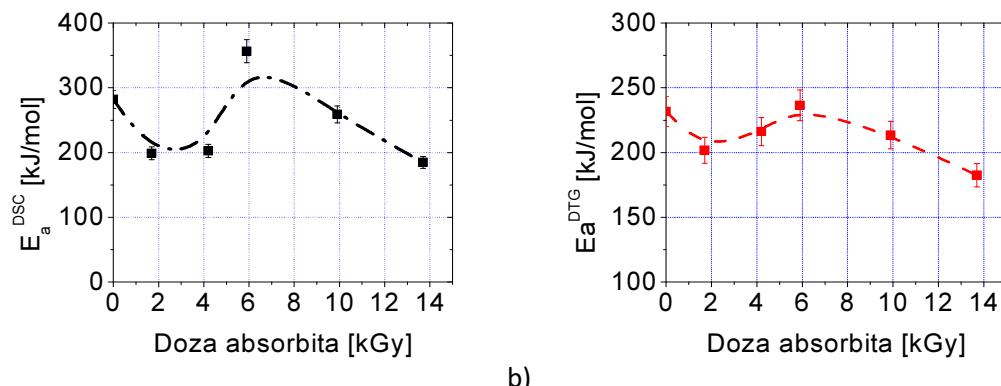
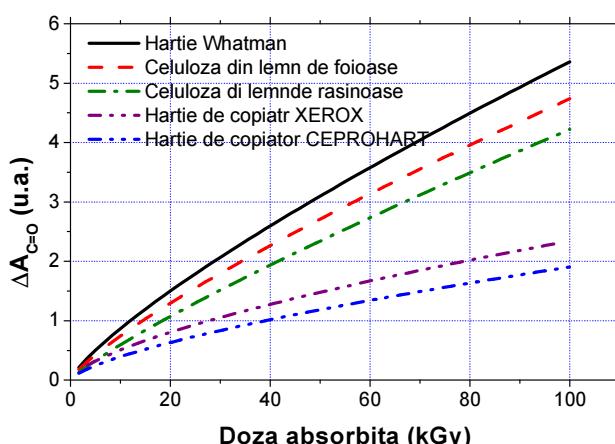


Figura 18 Dependența cinetică de descompunere termică de doza absorbită pentru probe din Buletinul Oficial al RSR – 1968: a) Energia de activare calculată prin metoda Kissinger (la 4 viteze de încălzire: 2 K/min, 5 K/min, 10 K/min și 20 K/min), b) Energia de activare calculată din datele DTG la un grad de izoconversie de 50%.



$$y = a \cdot x^b$$

Material	b	R ²
Hârtie Whatman	0.77	0.999
Hârtie de copiator CEPROHART	0.68	0.983
Hârtie de copiator XEROX	0.66	0.952
Celuloza din foioase	0.81	0.978
Celuloza din răšinoase	0.85	0.980

Figura 19 Evoluția conținutului de grupări carbonil la iradierea în domeniul (0-100) kGy pentru probe din hârtie Whatman, hârtie de copiator (CEPROHART și XEROX) și fibre de celuloză din foioase, respectiv din răšinoase.

7. Considerații privind efectul iradierii la doze mici de radiație și asupra structurii macromoleculare a fibrelor de celuloză

Rezultatele obținute în experimentele prezentate în capitolul 6 confirmă rezultatele obținute de alte grupuri de cercetare privind lipsa unei corelații între scăderea relativ mare a gradului de polimerizare a celulozei și modificarea redusă (în limita incertitudinii de măsurare) a proprietăților macroscopice ale hârtiei iradiate la doze mai mici de 10kGy. În capitolul 5 am evidențiat o serie de limitări care pot influența găsirea unei corelații directe între rezistența la descompunerea termică și gradul de polimerizare a celulozei. Diferențele obținute pentru energia de activare calculată prin metoda Kissinger și cea a energiei de izoconversie 50%, sugerează existența unor procese (tranzitii) fără pierdere de masă la descompunerea termică a hârtiei, care pot fi asociate structurii macromoleculare: disocierea legăturilor de hidrogen care susțin ansamblul complex al hârtiei.

Legăturile de hidrogen stau la baza structurii supramoleculare a celulozei și a rețelei tridimensionale de fibre care constituie hârtia [1] și contribuie la stabilitatea termică a materialului celulozic pentru un domeniu important de temperatură. Tranzititia vitroasă a celulozei amorfă a fost studiată prin calorimetrie dinamică diferențială [56-60], analiză mecanică dinamică [61] și prin simulare numerică [62]. A fost raportată deplasarea temperaturii de tranzitie vitroasă, de la temperaturi sub 100°C la temperaturi peste 200°C, atunci când apa este extrasă din materialul celulozic.

Testele de analiză termică le-am efectuat mai întâi pe hârtie Whatman 1CHR [63] (hârtie din celuloză pură, pentru cromatografie). Pentru reducerea influenței apei absorbite în hârtie, am condiționat probele timp de 24 de ore la 5% RH, la temperatura camerei, în exsicator cu clorură de calciu. Fiecare test a fost efectuat în triplicat. Pentru analiza curbelor DSC am utilizat o tehnică de separare (deconvoluție) a picurilor inclusă în pachetul software al analizorului Netzch.

În figura 20 sunt termogramele tipice obținute la descompunerea termică a hârtiei Whatman în intervalul (0-30) kGy. Pierderea de apă (I) este vizibilă în curbele DSC însă este insesizabilă în curbele DTG, datorită deshidratării prealabile a probelor. Valorile peste 100°C ale temperaturii picului DSC indică contribuția majoritară a apei [56,64-66]. În regiunea notată cu (II) se observă un profil asemănător pentru curbele DSC, indiferent de doza absorbită, iar în curbele DTG nu se observă nici o pierdere de masă. Un astfel de profil a fost asociat în literatura depolimerizării celulozei („pic de îmbătrânire” [58, 61]) sau unei tranzitii vitroase [56, 59]. Un astfel de pic este menționat în literatură în jurul temperaturii de 60°C [58] însă a fost observat și în jurul temperaturii de 250°C [67, 68]. Regiunea (III) prezintă profilul caracteristic descompunerii termice a celulozei. maximul picului endoderm se regăsește la o temperatură relativ mare, datorită masei moleculare mari (grad de polimerizare mare) al celulozei din bumbac. Înțând cont de sensibilitatea redusă a DSC la temperaturi mai mari de 400°C și de prezența aleatoare a unor modificări în curba calorimetrică dinamică diferențială, aceasta regiune nu a fost luată în considerare în analiza de mai jos.

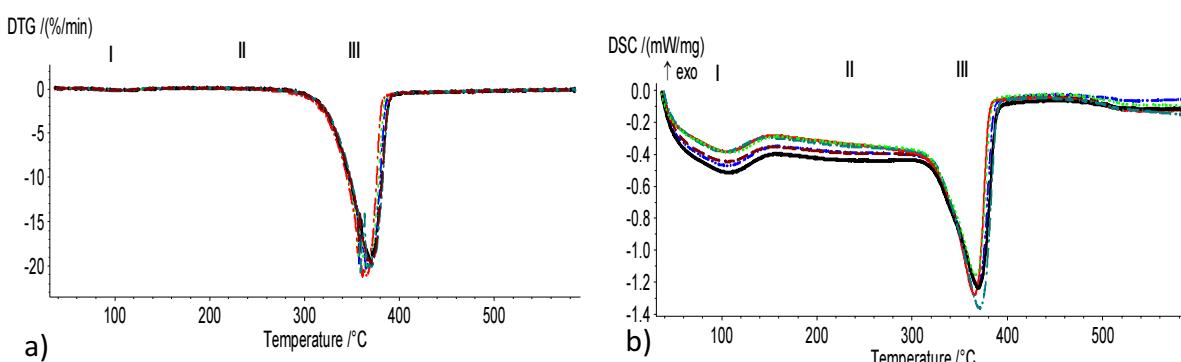


Figura 20 Caracterizarea termogravimetrică și calorimetrică a descompunerii termice a hârtiei Whatman 1CHR (atmosferă ineră de azot: 40ml/min, viteza de încălzire de 10K/min, masa probei ~ 10 mg) iradiate în intervalul (0-30) kGy: a) viteza de descompunere termică și b) fluxul caloric.

Informații noi privind modificările induse de iradierea cu radiații ionizante asupra structurii legăturilor de hidrogen ale celulozei din hârtie am obținut în urma deconvoluției picurilor din curbele calorimetrice. În figura 21 reprezentat, pentru exemplificare, picuri DSC deconvolutate în aproxiماția unei linii de baza liniare, între temperatura de început a picului apei și temperatura de sfârșit a picului descompunerii celulozei: regresie neliniară, cu ponderea $w=1$, pentru 3 picuri gaussiene asimetrice, pe un interval de temperatură de la începutul picului de pierdere a apei și până la sfârșitul picului de descompunere termică a celulozei. Toate deconvoluțiile au fost obținute cu un coeficient de corelație mai bun de 0.99918.

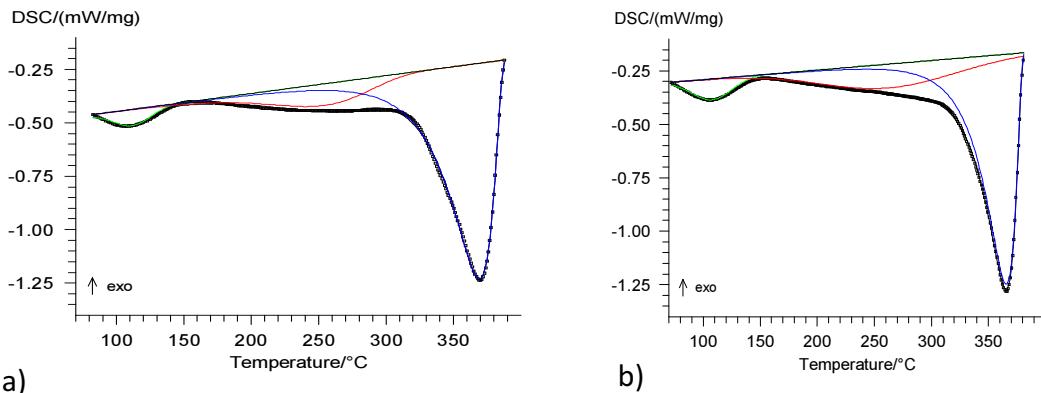


Figura 21 Deconvoluția picurilor din curba calorimetrică dinamică diferențială pentru hârtia Whatman: a) 0kGy, b) 28.20 kGy

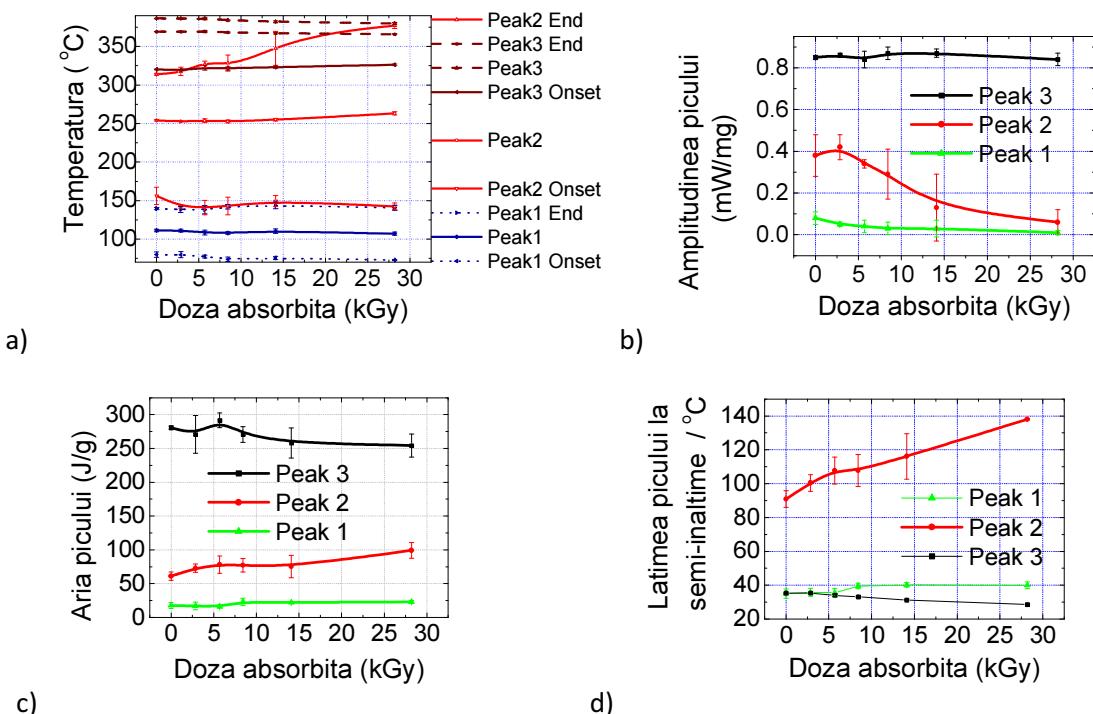


Figura 22 Principali parametri ai picurilor deconvolutate din curba calorimetrică dinamică diferențială: a) parametrii de temperatură, b) amplitudinea picului, c) lărgimea la semi-înaltime, d) aria picului.

Pentru doze mai mari de 10kGy se observă o dependență de doză uniformă, însă pentru doze mai mici de 10kGy nu există o tendință bine definită. Datorită micșorării picului de pierdere a apei prin deshidratarea prealabilă a probelor, nu există practic nici o suprapunere a primelor două picuri. Suprapunerea picurilor 2 și 3 crește odată cu creșterea dozei absorbite. La creșterea dozei absorbite se observă o deplasare către temperaturi mai ridicate a picului 2 și o deplasare către temperaturi mai scăzute a picului 3. Deplasarea către temperaturi mai ridicate a picului 2 sugerează o rezistență mai mare a ansamblului legăturilor de hidrogen față de ruperea lor sub acțiunea temperaturii. Deplasarea

către temperaturi mai mici a picului 3 (descompunerea termică a celulozei) se poate asocia cu scăderea gradului de polimerizare a celulozei. În urma iradierii, o structură de legături de hidrogen mai puternică întârzie depolimerizarea celulozei. La ruperea macromoleculei de celuloză este de așteptat o modificare a legăturilor de hidrogen: formarea de noi legături de hidrogen extra- și intramoleculare și/sau întărirea celor existente (scăderea distanței interatomice), conducând, prin reticulare, la o întărire globală a structurii tridimensionale de legături de hidrogen intermoleculare.

În cazul celulozei, în literatură nu există o accepțiune comună și clar definită privind atribuirea benzilor de absorție IR din regiunea $(3700-3000)$ cm^{-1} (OH stretch). Încercările de descriere a acestei regiuni includ deconvoluția a unor benzi care nu sunt identificabile direct în datele originale [71]. Datele obținute pentru componenta cristalină a celulozei naturale ($\text{I}\alpha$ și/sau $\text{I}\beta$), corelate cu modelele cristalografice ale celulozei și date obținute prin modelare numerică, permit o atribuire generică a benzilor din zona $3230-3310$ cm^{-1} pentru vibrațiile legăturilor de hidrogen intermoleculare $\text{O}(6)\text{H}\cdots\text{O}(3)$. Benzile din zona $3340-3375$ cm^{-1} pot fi atribuite legăturii de hidrogen intramoleculare $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$, iar benzile din zona $3410-3460$ cm^{-1} pot fi atribuite legăturii de hidrogen intra-molecularare $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$ [72, 73]. Regiunile amorfă ale celulozei prezintă și ele legături de hidrogen intra- și intermoleculare și care pot contribui la largirea benzilor atribuite componentei cristaline [74]. Pentru a identifica și pune în evidență contribuția separată acestor trei tipuri de legături de hidrogen, am aplicat o tehnica de deconvoluție (picuri gasussiene simetrice) pe domeniul $(3700-3000)$ cm^{-1} (corespunzător vibrațiilor de întindere a legăturilor de hidrogen). În figura 23 sunt reprezentate exemple ale spectrelor FT-IR deconvolute pentru probele din hârtia Whatman.

Nu există diferențe majore în structura benzilor deconvolute între probele neiradiate și probele iradiate. La hârtia Whatman, în afară de cele trei picuri apribuite conform datelor din literatura am obținut și alte două picuri mai mici (la 3295 cm^{-1} , respectiv la $3385-3390$ cm^{-1}), pe care le-am atribuit legăturilor intermoleculare, respectiv intramoleculare din zona amorfă. La hârtia de copiator, deconvoluția nu a mai pus în evidență un pic distinct în zona $3375-3410$ cm^{-1} , iar atribuirea picurilor deconvolute am făcut-o similar celor obținute la hârtia Whatman: picul de la 3290 cm^{-1} , respectiv 3305 cm^{-1} (am atribuit legăturilor intermoleculare $\text{O}(6)\text{H}\cdots\text{O}(3)$ (cu picul mai mic la $(3295-3305)$ cm^{-1} pentru alte legături intermoleculare), picul relativ mic de la $(3370-3375)$ cm^{-1} (am atribuit legăturilor intramoleculare $\text{O}(3)\text{H}\cdots\text{O}(5)$) iar picul larg și înalt de la $(3465-3480)$ cm^{-1} (am atribuit legăturilor intramoleculare $\text{O}(2)\text{H}\cdots\text{O}(6)$). Pentru ambele tipuri de hârtie de copiator, din deconvoluție a rezultat și un pic relativ mare la $(3575-3580)$ cm^{-1} care ar putea proveni din vibrații ale apei legate de aditivi din hârtia respectivă sau alte legături de hidrogen create de aceștia.

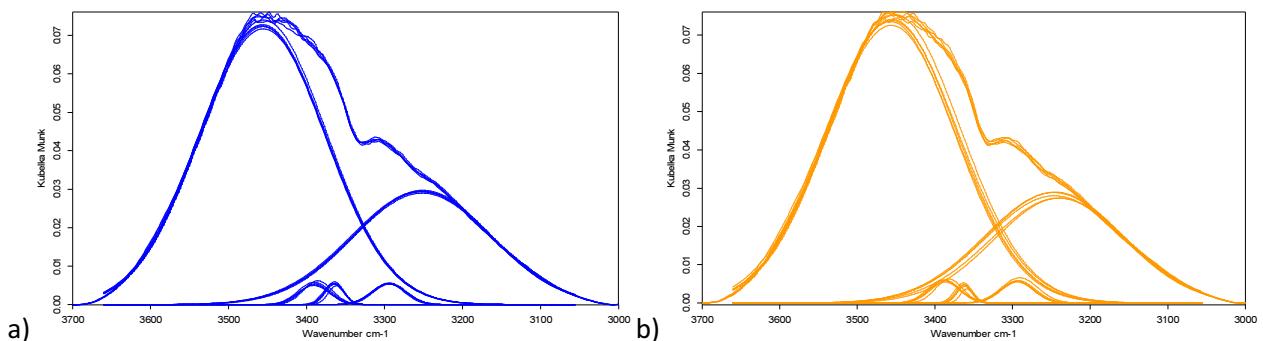


Figura 23 ATR FT-IR spectra and deconvolved bands in the $(3700-3000)$ cm^{-1} region for non-irradiated (a) and (b) irradiated at 18.5kGy ($1.1\text{kGy} / \text{h}$) Whatman paper.

În figura 24 am reprezentat dependența de doza absorbită pentru poziția picurilor legăturilor de hidrogen pentru toate cele trei tipuri de hârtie testate. Picurile corespunzătoare legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare la hârtia Whatman sunt poziționate la numere de undă mai mici (energie a legăturilor mai mare). Aceasta se poate datora calității mai bune a celulozei din bumbac (grad de polimerizare și indice de cristalinitate mai mare) față de celuloza obținută din lemn. Ponderea legăturilor intermoleculare (raportul dintre aria legăturilor intermoleculare și aria totală a picului ne-deconvolutat) este însă mai mare în cazul celor două hârtii de copiator, ceea ce explică rezistența mecanică mai bună a acestora. Pentru hârtia Whatman, la dozele mai mici de 10kGy , se observă o ușoară deplasare către numere de undă mai mici a picului legăturilor de hidrogen,

corespunzător unor energii de legătură mai mari, în concordanță cu observațiile privind întărirea structurii de legături de hidrogen de la studiul de analiză termică prezentat anterior. Dependențele de doză pentru hârtiile de copiator (asemănătoare pentru cele două tipuri de hârtie) indică o deplasarea mai întâi spre numere de undă mai mari (slăbire a structurii de legături de hidrogen) urmată de o deplasare către numere de undă mai mici, astfel că, în limita incertitudinii de măsurare, la capătul intervalului de doză testat poziția picurilor este similară cu cea a de la probele neiradiate.

Așa cum se poate observa din figurile 25, 26 și 27, influența debitului de doză în intervalul (0,1 - 4,3 kGy) este nesemnificativă pentru toate cele trei tipuri de hârtie testate, atât în ceea ce privește parametrii descompunerii termice cât și în ce privește evoluția grupărilor carbonil și efectul asupra legăturilor de hidrogen evaluate prin spectroscopia vibrațională IR.

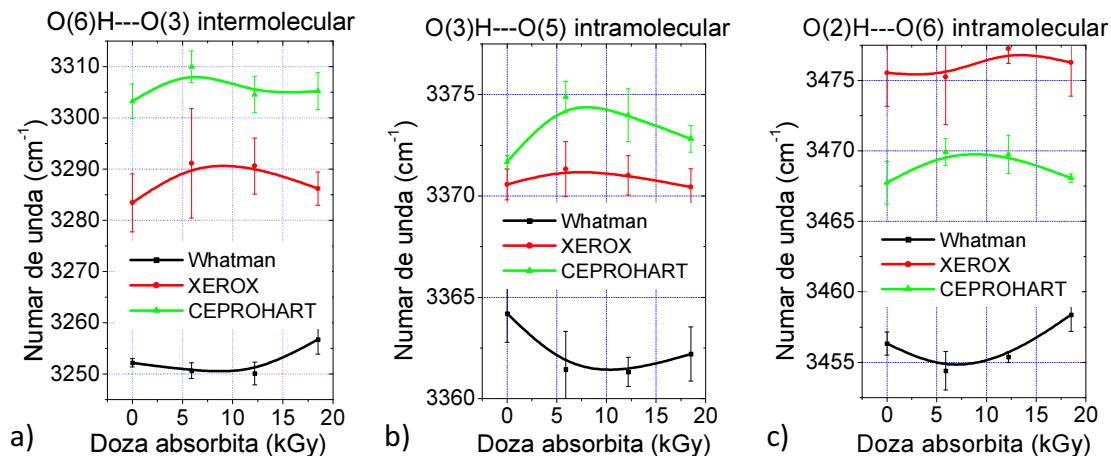


Figura 24 Dependența de doza absorbită pentru poziția picurilor atribuite legăturilor de hidrogen la cele 3 tipuri de hârtie testate (Whatman, CEPROHART și XEROX): a) legături intermoleculare $O(6)H\cdots O(3)$, b) legături intramoleculare $O(3)H\cdots O(5)$ și c) legături intramoleculare $O(2)H\cdots O(6)$.

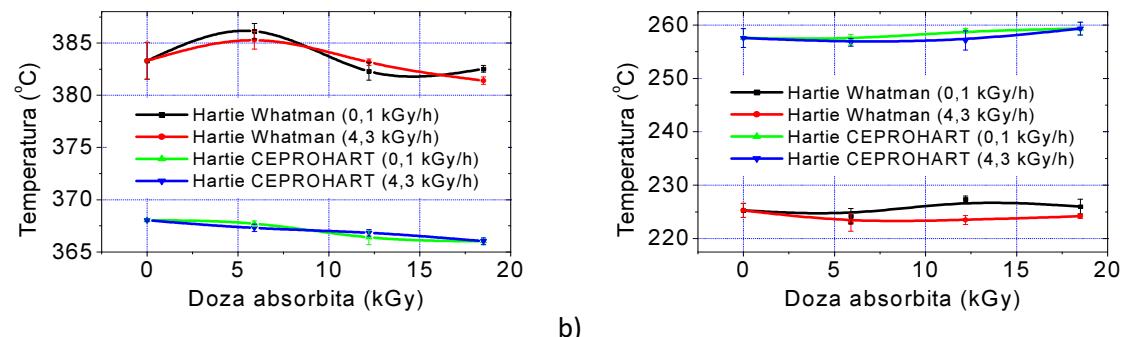


Figura 25 Dependența de doza absorbită pentru temperatura sfârșitului picului DTG de descompunere termică a celulozei (a) și pentru temperatura picului DSC corespunzător descompunerii legăturilor de hidrogen (b), pentru probe din hârtie Whatman 42 și XEROX, neiradiate și iradiate la doze mai mici de 20kGy la debite de doza de 0,1 kGy/h și 4,3 kGy/h.

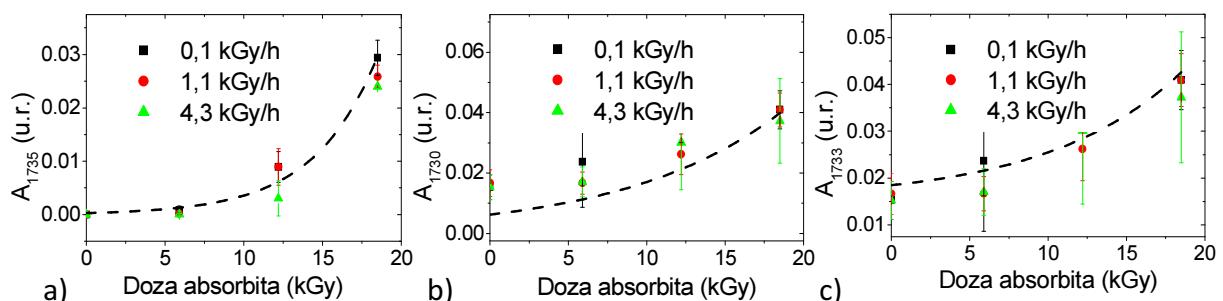


Figura 26 Dependența de doza absorbită a ariei picului deconvolutat corespunzător benzilor vibraților de întindere a legăturii C=O (asociată grupărilor carbonil), la trei debite de doză (0,1kGy/h, 1,1 kGy/h și 4,3 kGy/h), pentru hârtia Whatman (a), hârtia de copiator XEROX (b) și hârtia de copiator CEPROHART (c).

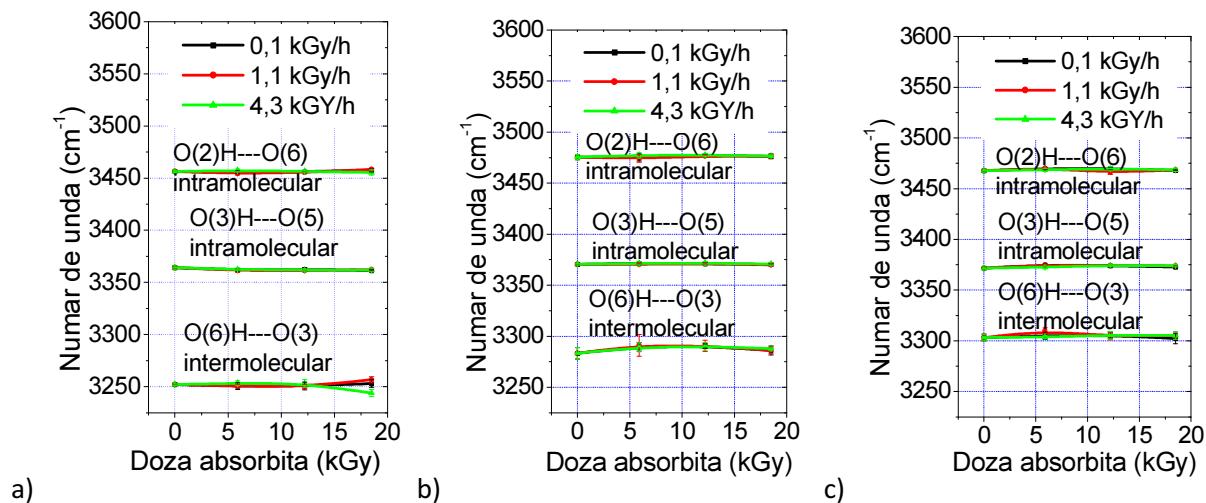


Figura 27 Dependența de doza absorbită a poziției benzilor corespunzătoare vibrațiilor legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare, la trei debite de doza ($0,1\text{kGy}/\text{h}$, $1,1\text{kGy}/\text{h}$ și $4,3\text{kGy}/\text{h}$), pentru hârtia Whatman (a) și hârtia de copiator XEROX (b).

Corelația între proprietățile mecanice ale hârtiei iradiate și parametrii de analiză termică este relativ ușor de realizat pentru doze mai mari de 25kGy ținând cont de scăderea uniformă a acestora, cvasi-liniară, la creșterea dozei de iradiere (figurile 8 și 10). Incertitudinea de măsurare este mai bună în cazul parametrului termic, atât datorită metodei analitice cât și uniformității mai bune a probelor utilizate la analiza termică (discuri de hârtie cu diametrul de $5,5\text{mm}$) față de probele pentru testarea proprietăților mecanice (cu dimensiuni mai mari de 10 cm^2). Din aceste motive, analiza termică oferă o sensibilitate mai bună pentru studiul modificărilor induse de iradierea cu radiații ionizante la doze mai mici de 10kGy . O corelare bună am obținut între alungirea la rupere și energia de activare determinată în studiu de cinetică. În figura 28 sunt reprezentate comparativ dependența de doză a rezistenței la rupere și cea a energiei de activare calculată din curbele de termogravimetrie la un grad de izoconversie de 50% . Se remarcă profilul „în oglindă” al dependenței energiei de activare de doza absorbită față de cel al alungirii la rupere (reprezentată cu coordonate negative în figura 28). Ținând cont de faptul că rezistența mecanică a hârtiei este dată în principal de legăturile de hidrogen care creează ansamblul tridimensional al acesteia, se poate concluziona că prezența legăturilor de hidrogen influențează procesul de descompunere termică a celulozei din hârtie. Astfel, un sistem mai rigid (cu rezistență mecanică mai mare) are o energie de activare a descompunerii termice mai mică.

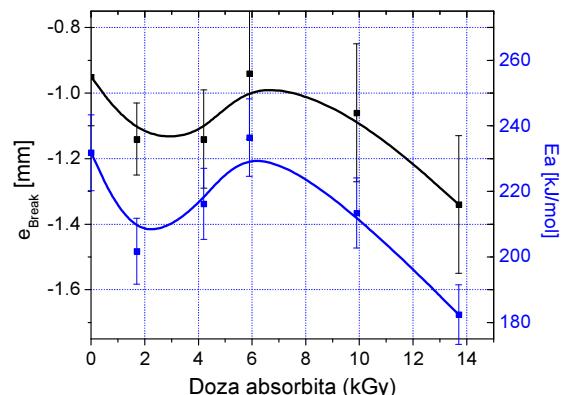


Figura 28 Dependența de doza absorbită în intervalul $(0-15)\text{kGy}$ pentru alungirea la rupere și energia de activare (izoconversie de 50%) pentru probe din Buletinul Oficial al RSR – 1968.

8. Experimente de tratament cu radiații ionizante pentru dezinfecția materialelor de patrimoniu cultural pe suport celulozic efectuate la iradiatorul gamma IRASM din IFIN-HH

Într-un experiment de tratament pentru carti religioase vechi am evaluat modificările induse de tratamentul cu radiații ionizante prin spectroscopie vibrațională FT-IR și FT-Raman, în mod

nedistructiv, prin utilizarea sondelor externe. Cărțile luate în studiu au fost tratate prin iradiere cu radiații γ după restaurare însă prezintau urmele unui atac biologic foarte agresiv al cariilor de lemn. Cărțile, aparținând unei colecții particulare, sunt din sec. XI-XIX: Origenes Adamati, sec XVI, Cazanie, sec XVII, Evanghelie, sec XVIII-XIX, Pateric, sec XIX.



Figura 29 Atac biologic al cariilor de lemn asupra cărților religioase vechi.

În spectrele IR obținute pe hârtia veche nu se observă modificări care să pună în evidență modificări structurale ale acesteia în urma iradierii cu radiații ionizante. Forma benzilor din spectrul IR pentru hârtia folosită la restaurare este diferită, în zona $(1100-1200)$ cm^{-1} punând în evidență faptul ca aceasta nu este identică structural cu hârtia originală. Modificarea intensității benzilor Raman la 3248 cm^{-1} și 778 cm^{-1} pentru hârtia iradiată poate fi pusă pe seama modificării culorii dar trebuie să se țină seama și de neuniformitatea mare a probei. Din spectrele IR și Raman efectuate pe coperțile din piele ale cărților religioase vechi (sec XIV-XIX) se constată ca pot fi puse în evidență modificări structurale în probele iradiate privind creșterea sau scăderea a intensității benzilor din zona $(1750-1500)$ cm^{-1} și zona $(900-1000)$ cm^{-1} . Variatiile din zona $(1100 -1800)$ cm^{-1} sunt datorate neuniformității mari a suprafeței probelor din piele, datorită decorațiunilor realizate pe ele.

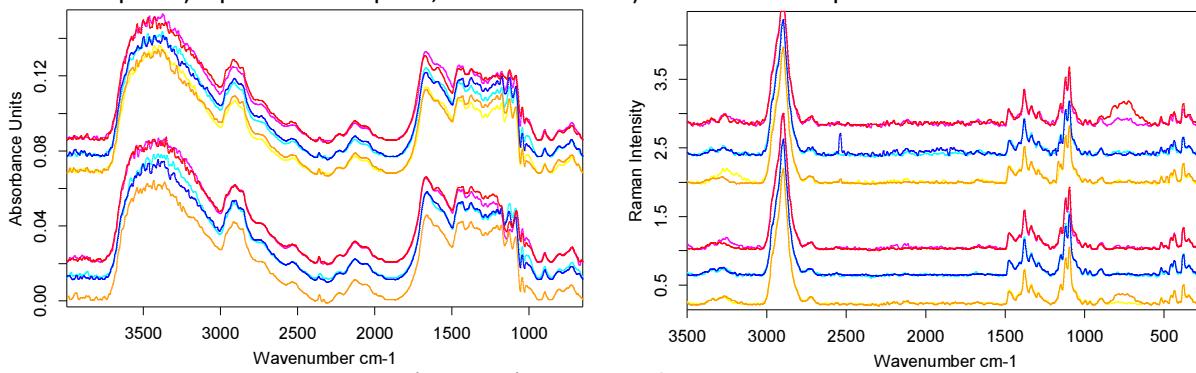


Figura 30 Spectre IR și Raman (500mW) pentru hârtie din **ORIGENES ADAMATI VOL I Sec XVI**, înainte și după iradiere, mai multe puncte din două pagini: PAG X P1 **irradiat/neirradiat**; PAG X P2 **irradiat/neirradiat**; PAG X P3 **irradiat/neirradiat** (hârtie japoneză de restaurare); PAG XX P1 **irradiat/neirradiat**; PAG XX P2 **irradiat/neirradiat**; PAG XX P3 **irradiat/neirradiat**

Alte experimente recente de tratament cu radiații ionizante efectuate la iradiatorul IRASM din IFIN-HH au inclus [75, 76]:

- Colecțiile de documente ale Casei Memoriale D. P. Perpessicius aparținând Muzeului Brăilei. Depozitul conține 15 239 cărți ; 464 fotografii ; 2573 periodice ; 5970 file manuscrise, din care 50 cărți înainte de 1850; 9 000 cărți între 1850-1900; 6 189 cărți de la 1900 până în prezent. Degradarea acestora se datorează condițiilor improprii din casa memorială (lipsă ventilației și a încălzirii, podea de scânduri fără nici o izolație). Contaminarea documentelor era în primul rând microbiologică (fungi) dar și cu insecte.
- Colecția "Monitorul Oficial" aparținând arhivei Camerei Deputaților. Colecția conține documentele legislative ale României începând de la sfârșitul secolului XIX ($\sim 20\text{m}^3$ de

documente). Datorita condițiilor de depozitare improprii, de-a lungul mutării ei în diverse locații până la aducerea în sediul actual al Parlamentului, colecția a suferit un atac fungic masiv (figura 32). Odată cu tratamentul de iradiere pentru decontaminarea fungică (2014), la departamentul IRASM din IFIN-HH au fost efectuate și teste nedistructive pentru monitorizarea efectului tratamentului.

- Colecția Muzeului Teatrului Național București. Colecția conține documente vechi (cărți, scenarii, manuscrise, albume foto) dar și tablouri, costume și alte obiecte de recuzită. Colecția a suferit un accident major, fiind complet inundată în timpul incendiului din 1978 și a fost total neglijată, ținută în saci, în subsoluri insalubre, din 1978 până la finalizarea renovării complete a clădirii Teatrului Național București din 2015.
- Colecția „Brevete Regale” de la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci. A fost ascunsă în timpul perioadei comuniste pentru a fi salvată de la topire, în perioada în care se distrugneau toate documentele care purtau însemnele regale. După 1989 experții OSIM au făcut eforturi pentru reabilitarea colecției și readucerea ei în circuitul de consultare publică, însă contaminarea fungică nu a putut fi eliminată eficient.
- Arhiva „SAHIA Film”. La solicitarea directă a Ministerului Culturii, Arhiva „Sahia Film” a fost inclusă în programul de tratament cu radiatii ionizante desfasurat la IRASM. Arhiva, considerată pierdută, a fost redescoperită în anul 2016, într-o stare deplorabilă (figura 33), într-un subsol cu totul impropriu. Tratamentul a fost efectuat la IRASM în perioada 2016-2017 pentru ~ 50^{m3} de documente.



Figura 31 Contaminare microbiologica și cu insecte în colecția D.P. Perspessicius.



Figura 32 Colecția “Monitorul Oficial” aparținând arhivei Camerei Deputaților



Figura 33 Arhiva SAHIA Film, inspectată la locul de depozitare, înainte de iradiere; se observă numeroase colonii de mucegai și picături de gutație (indicator de umiditate crescută, atac activ și competiție acerbă pentru substrat)

Concluzii generale

Materialele celulozice sunt prezente în diferite forme în componenta obiectelor de patrimoniu cultural. De interes pentru subiectul tezei, datorită problemelor deosebite pe care le pune tratamentul lor cu radiații ionizante pentru conservarea patrimoniului cultural, sunt materialele în care fibrele celulozice sunt prelucrate sub forma de hârtie sau alte suporturi papetare.

În studiile raportate în literatura, pe lângă metodele de testare specifice industriei hârtiei (fizico-mecanice, colorimetrice, pH, permeabilitate, viscometrie, etc) au fost utilizate și alte metode de testare moderne (spectroscopie vibrațională, cromatografie de excluziune sterică, analiza termică și termo-mecanică, rezonanță magnetică de spin sau nucleară, difracție de raze X, etc), în efortul de a obține rezultate cât mai precise privind efectul iradierii în domeniul de doze mici, de interes pentru tratamentele de conservare a patrimoniului cultural. O concluzie generală care se poate desprinde din studiile publicate până în prezent este că, deși gradul de polimerizare se reduce semnificativ, pentru doze absorbite de până la 10kGy efectele colaterale asupra altor proprietăți ale materialelor celulozice sunt nesemnificative, în limita abaterii statistice sau a uniformității materialului testat.

În studiul de analiză termică simultană de caracterizare a materialelor celulozice neiradiate (termogravimetrie și calorimetrie dinamică diferențială) am pus în evidență diferențele dintre diferite tipuri de fibre celulozice și sortimente de hârtie contemporană sau veche testate. Am constatat că o serie de factori care îngreunează sau împiedică stabilirea unei corelații directe între parametrii descompunerii termice și gradul de polimerizare a celulozei. În studiul de spectroscopie vibrațională de caracterizare a materialelor celulozice neiradiate am verificat că această metodă poate fi utilizată pentru confirmarea prezenței și tipului aditivilor anorganici utilizați la fabricația hârtiei și identificarea altor componente (aditivi) din hârtie. și în acest caz, corelarea unor parametrii (rapoarte ale intensității sau ariei unor benzi specifice) cu gradul de polimerizare a celulozei este dificilă. Am identificat două zone de interes pentru studiului efectului iradierii asupra materialului celulozic, care prezintă diferențe pentru tipurile de hârtie testate: banda vibrațiilor C=O de întindere (grupări carbonil) și banda vibrațiilor OH (legături de hidrogen intra- și intermoleculare).

În studiile de evaluare a degradării induse de radiația ionizantă pentru probe de hârtie de referință am inclus mai multe tipuri și sortimente de hârtie față de cele prezente în literatură și am utilizat mai multe metode de analiză:

- Rezultatele studiului de analiză termică confirmă că parametrii picului de descompunere termică a celulozei prezintă o dependență uniformă de doza absorbită pentru doze mai mari de 25kGy însă în intervalul (0-10) kGy nu este vizibilă o dependență certă a acestora de doza absorbită.
- Am obținut aceeași confirmare și pentru proprietăților mecanice ale hârtiei: parametrii de rezistență mecanică prezintă o dependență uniformă de doza absorbită numai pentru doze mai mari de 25kGy, nu și pentru domeniul de doze mici.
- Am pus în evidență posibilități de corelare a unor parametri mecanici cu parametrii de descompunere termică a celulozei: rezistență la tracțiune, sfâșiere sau penetrare și temperatură picului DSC endoterm de descompunere a celulozei în atmosferă inertă de azot, respectiv cu temperatura picului DTG. Incertitudinea de măsurare mai mică și uniformitatea mai bună a probelor utilizate la analiza termică sugerează că aceasta se poate substitui unor încercări mecanice pentru studiul efectului iradierii cu radiații ionizante asupra structurii macromoleculare a celulozei.
- Rezultatele pe care le-am obținut la testarea modificărilor induse de radiația ionizantă asupra culorii hârtiei arată că: modificările induse tratamentul termic de degradare accelerată al hârtiei neiradiate sunt mai mari decât cele induse de iradierea la 100kGy; scăderea uniformă a indicelui de alb și a strălucirii este prezentă pentru toate probele testate, pe întreg intervalul de doză absorbită analizat. Scăderea mai redusă a acestor parametrii în cazul hârtiei Whatman indică o contribuție mai mare a modificărilor induse de iradiere asupra carbonatului de calciu decât cea a modificărilor induse asupra celulozei. Pentru doze mai mici de 10kGy modificările de culoare sunt nedetectabile cu ochiul liber (diferența totală de culoare este mai mică de 2 unități CIE).
- În studiul de spectroscopie vibrațională am obținut confirmarea unor rezultate din literatură (pentru hârtia Whatman) și pentru alte tipuri de hârtie și materiale celulozice (hârtia de copiator și

celuloza din lemn de fiooase și răšinoase). Factorul de cristalinitate calculat ca raport al benzilor de la (1372-1375) cm^{-1} și 2900 cm^{-1} are variații neregulate și nu prezintă o dependență certă de doza absorbită (reducerea gradului de polimerizare nu are o consecință directă asupra indicelui de cristalinitate). Aria benzii de la 1730 cm^{-1} (concentrația grupărilor carbonil) prezintă însă o dependență crescătoare de doza absorbită, cvasi-liniară pentru doze mai mari de 25kGy, similară pentru materialele din celuloza pură (hârtia Whatman, fibrele celulozice din fiooase și răšinoase), respectiv pentru cele două tipuri de hârtie de copiator testate.

- Intensitatea semnalului central de rezonanță electronică de spin (RES) prezintă o dependență uniform crescătoare de doza absorbită pe tot intervalul de doze studiat (0-100kGy). Absența fenomenului de saturatie (de așteptat în cazul structurilor cristaline) poate fi explicată prin aceea că, deși indicele de cristalinitate nu prezintă o dependență clară de doza absorbită, structura macromoleculară a celulozei se schimbă odată cu creșterea dozei absorbite.
- Analiza HS/TD/cGC/MS a hârtiei de copiator XEROX a evidențiat aceiași compuși organici volatili raportați în literatura. În general, concentrația compușilor organici volatili crește neliniar cu doza absorbită (un număr mic de compuși au o dependență crescătoare). Deși la iradiere s-au obținut o serie de compuși organici volatili care se identifică și la degradarea celulozei prin îmbătrânire accelerată (markeri de degradare), dependența acestora de doza absorbită nu este uniformă. Aceasta sugerează modificarea canalelor de reacție predominante odată cu creșterea dozei absorbite.

În studiul de cinetică de degradare am obținut dependența energiei de activare, calculată prin două metode, de doza absorbită pe un domeniu de doze de până la 30 de kGy. Diferențele obținute pentru energia de activare calculată prin cele două metode sugerează existența unor procese (tranzitii) fără pierdere de masă la descompunerea termică a hârtiei ce pot fi atribuite legăturilor de hidrogen care „susțin” ansamblul macromolecular complex al hârtiei. Dependența neuniformă de doza absorbită a parametrilor studiați se datorează neuniformității dintre cele 6 fascicule din publicația din 1968 luata în studiu.

Conținutul de grupări carbonil și carboxil nu afectează în mod direct proprietățile mecanice (macroscopice) ale hârtiei însă se presupune ca prezența acestora reprezintă un indiciu al scăderii durabilității hârtiei (scăderea rezistenței la îmbătrânire). Se presupune că poziția grupărilor carbonil și carboxil în lanțul macromolecular al celulozei reprezintă puncte slabe pentru reacțiile degradative ulterioare. Dependența de doza absorbită a conținutului de grupări carbonil permite diferențierea hârtiei din celuloză pură față de hârtia modernă cu conținut ridicat de aditivi. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier permite evaluarea nedistructivă (importantă în cazul documentelor vechi) a creșterii numărului grupărilor carbonil în urma iradierii. Pentru conținutul de apă absorbită nu s-a putut stabili o dependență univocă a dependenței de doza absorbită. Pentru probele din celuloză pură rezultatele obținute sunt într-o corelație bună cu rezultatele raportate în literatura pentru hârtia Whatman. Pentru hârtia de copiator, producerea grupărilor carbonil la creșterea dozei absorbite este mai lentă. La fel ca în cazul concentrației radicalilor liberi imobilizați (semnalul central RES al celulozei iradiate), nici pentru concentrației grupărilor carbonil nu se observă o saturatie în intervalul (0-100) kGy.

O concluzie generală a studiului privind evaluarea degradării induse de radiația ionizantă în hârtie este că, pentru domeniul de doze absorbite mici (pană la 10 kGy), modificarea proprietăților macroscopice ale hârtiei este guvernată preponderent de modificările survenite în structura legăturilor de hidrogen a materialului fibrilar și într-o măsura mai mică de modificarea gradului de polimerizare a celulozei. De aceea am aprofundat studiul cu o serie de considerații privind efectul iradierii la doze mici de radiație și asupra structurii supramoleculare a fibrelor de celuloză.

În studiul legăturilor de hidrogen ale celulozei din hârtie prin termogravimetrie și calorimetrie diferențială simultană efectuat pe hârtie din celuloza pură (Whatman) am obținut rezultate noi privind posibilitatea utilizării analizei termice simultane pentru caracterizarea structurii de legături de hidrogen din materialul fibrilar și confirmarea ipotezelor privind întărirea stării de legături de hidrogen la doze mici de iradiere. Legăturile de hidrogen stau la baza structurii supramoleculare a celulozei și a rețelei tridimensionale de fibre care constituie hârtia contribuind la stabilitatea termică a materialului celulozic. În industria hârtiei sunt binecunoscute efectele formării și ale pierderii legăturilor de hidrogen, atunci când apa este absorbită sau eliminată din hârtie, asupra proprietăților mecanice ale hârtiei. Analiza termică simultană în atmosferă inertă de azot, efectuată pe probe din

care a fost eliminat conținutul de apă liberă, a permis identificarea unui pic DSC fără corespondent în pierderea de masă, pe care l-am atribuit descompunerii legăturilor de hidrogen. Dependența de doza absorbită a parametrilor acestui pic endoterm a pus în evidență menținerea și chiar consolidarea structurii de legături de hidrogen a ansamblului macromolecular la doze mici de radiații (până la 10 kGy). Prin ruperea macromoleculei de celuloză ca efect al iradierii, este de așteptat o modificare a legăturilor de hidrogen existente în materialul celulozic: formarea de noi legături de hidrogen extra- și intramoleculare și/sau întărirea celor existente (scăderea distanței interatomice), conducând, prin reticulare, la o întărire globală a structurii tridimensionale de legături de hidrogen intermolecular. La creșterea dozei absorbite, în același timp cu scăderea gradului de polimerizare datorită scindării legăturilor beta-glicosidice, structura din ce în ce mai puternică de legături de hidrogen poate provoca rupturi suplimentare ale unităților structurale ale fibrei macroscopice (microfibrile și fibrile).

Rezultatul iradierii hârtiei la doze relativ mici este o structură în care chiar dacă macromoleculele de celuloză prezintă un grad de polimerizare mai mic, structura de legături de hidrogen este similară sau îmbunătățită față de cea a fibrelor neiradiate. Acest fapt explică și rezultatele obținute la testarea proprietăților mecanice ale hârtiei iradiate în domeniul de doze relativ mici, de interes pentru tratamentul cu radiații în scopul conservării patrimoniului cultural.

Prin studiul legăturilor de hidrogen ale celulozei din hârtie prin spectroscopie vibrațională FT-IR am obținut o confirmare a mecanismului de interacție propus pentru iradierea la doze mici. În literatură nu există încă o accepțiune comună și clară privind atribuirea benzilor din regiunea (3700-3000) cm⁻¹ (OH stretch). Încercările de descriere a acestei regiuni includ deconvoluția a 3-4 benzi care nu sunt identificabile direct în datele originale. Datele obținute pentru componenta cristalină a celulozei naturale ($\text{I}\alpha$ și/sau $\text{I}\beta$), corelate cu modelele cristalografice ale celulozei și date obținute prin modelare numerică, permit o atribuire generică a benzilor: (3230-3310) cm⁻¹ pentru vibrațiile legăturilor de hidrogen inter-molecularare O(6)H···O(3), (3340-3375) cm⁻¹ pentru legătura intra-moleculară O(3)H···O(5), și (3410-3460) cm⁻¹ pentru legătura intra-molecularare O(2)H···O(6). Pentru a identifica și pune în evidență contribuția separată celor trei tipuri de legături de hidrogen menționate, am aplicat o tehnică de deconvoluție pe domeniul (3700-3000) cm⁻¹, corespunzător vibrațiilor de întindere OH. Rezultatele noile pe care le-am obținut arată că:

- Picurile deconvolute corespunzătoare legăturilor de hidrogen inter- și intramoleculare la hârtia Whatman sunt poziționate la numere de undă mai mici (energie a legăturilor mai mare) față de cele de la hârtia de copiator. Aceasta se poate datora calității mai bune (grad de polimerizare și indice de cristalinitate mai mare) a celulozei din bumbac față de celuloza obținută din lemn. Ponderea legăturilor intermoleculare (raportul între aria legăturilor intermoleculare și aria totală a picului nedeconvolut) este însă mai mare în cazul celor două hârtii de copiator, ceea ce explica rezistența mecanică mai buna a acestora.
- Pentru hârtia Whatman, la dozele mai mici de 10kGy, se observă o deplasare către numere de undă mai mici a picului legăturilor de hidrogen, corespunzător unor energii de legătură mai mari, în concordanță cu observațiile privind întărirea structurii de legături de hidrogen de la studiul termogravimetric. Dependențele de doză pentru hârtiile de copiator (asemănătoare pentru cele două tipuri de hârtie) indică o deplasarea mai întâi spre numere de undă mai mari (slăbirea structurii de legături de hidrogen) urmată de o deplasare către numere de undă mai mici, astfel că, la capătul intervalului de doza testat poziția picurilor este similară cu cea a de la probele neiradiate.

În considerațiile privind corelațiile între proprietățile termice și mecanice ale hârtiei iradiate, pe lângă corelațiile dintre proprietățile mecanice ale hârtiei iradiate și parametrii de analiză termică pentru dozele mai mari de 25kGy, am pus în evidență și corelații pentru domeniul dozelor mici. Incertitudinea de măsurare este mai bună în cazul parametrilor termici, atât datorită metodei analitice cât și uniformitatei mai bune a probelor utilizate la analiza termică (discuri de hârtie cu diametrul de 5,5mm) față de probele pentru testarea proprietăților mecanice (cu dimensiuni mai mari de 10 cm²). O corelare bună am obținut între alungirea la rupere și energia de activare determinată în studiul de cinetica. Se remarcă profilul „în oglindă” al dependenței energiei de activare de doza absorbită față de cel al alungirii la rupere. Înținând cont de faptul că rezistența mecanică a hârtiei este dată în principal de legăturile de hidrogen care creează ansamblul tridimensional al acesteia, se poate concluziona că structura de legături de hidrogen influențează și

procesul de descompunere termică a celulozei din hârtie. Astfel, un sistem mai rigid (cu rezistență mecanică mai mare) are o energie de activare a descompunerii termice mai mică.

Studiul de evaluare a influenței debitului de doză asupra efectului iradierei hârtiei l-am efectuat prin analiza termică simultană și spectroscopie vibrațională, petru debite de doză de interes practic, întâlnite la iradiatoarele gamma industriale (studii similare se regăsesc în literatură doar pentru proprietăți mecanice ale hârtiei sau pentru domeniul de doze mari). Pentru hârtia de copiator, temperatura de sfârșit a picului descompunerii termice prezintă un aspect descrescător liniar, corespunzător scăderii continue a gradului de polimerizare a celulozei. Aceasta descreștere continuă nu se regăsește și la temperatura de sfârșit a descompunerii termice pentru hârtia Whatman. Întârzierea sfârșitului descompunerii termice poate fi atribuită efectului de întărire a legăturilor de hidrogen, pe care l-am pus în evidență pentru hârtia Whatman: deplasarea picului de descompunere a legăturilor de hidrogen către temperaturi mai mari, mai importantă la probele iradiate la debitul de doza de 0,1 kGy/h decât la cele iradiate la debitul de doza de 4,3 kGy/h. Aparent, efectul de reticulare prin legături de hidrogen este mai puternic la debitul de doză mai mic. Toate probele testate prezintă o creștere a concentrației de grupări carbonil la creșterea dozei absorbite. Nu se observă însă diferențe semnificative (în limita abaterilor statistice) între rezultatele obținute pentru cele trei debite de doză testate. Influența debitului de doză în intervalul (0,1 - 4,3) kGy este nesemnificativă pentru toate cele trei tipuri de hârtie testate, atât în ceea ce privește parametrii descompunerii termice cât și privind evoluția grupărilor carbonil și efectul asupra legăturilor de hidrogen evaluate prin spectroscopia vibrațională FT-IR.

La finalul părții experimentale a tezei am prezentat câteva exemple de experimente de tratament cu radiații ionizante efectuate la iradiatorul IRASM din IFIN-HH în scopul conservării obiectelor de patrimoniu cultural. Acestea ilustrează nevoia unui tratament eficient pentru cantități mari de obiecte, ținând cont de situațiile reale în care pot ajunge colecțiile pe suport de hârtie.

Studiile experimentale realizate în această teză, confirmarea ipotezelor privind rolul legăturilor de hidrogen în stabilitatea la iradiere a ansamblului macromolecular al materialului celulozic și determinările de caracterizare a modificărilor acestei structuri de legături de hidrogen sub acțiunea radiațiilor ionizante, sunt elemente care contribuie la furnizarea de răspunsuri privind aplicabilitatea tratamentului cu radiații ionizante în domeniul patrimoniului cultural. Pe lângă interesul științific, acestea răspund unei nevoi sociale legate de păstrarea informațiilor și a moștenirilor culturale provenite de la generațiile anterioare.

Bibliografie selectivă

1. Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W. Comprehensive Cellulose Chemistry, Volume I, Fundamentals and Analytical Methods (1998) WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim
2. Biermann CJ, Handbook of pulping and papermaking, Second edition (1996) Academic Press – Elsevier, San Diego, California
3. Balan Z, Studiu de caz privind documentele din colecțiile muzeale, depozite de patrimoniu și arhive (2009), ARCON 92-083/2008 - O SANSA PENTRU VIITORUL ARHIVELOR: DEZINFESTARE PRIN TRATAMENT CU RADIATII IONIZANTE, Braila, on-line: http://www.irasm.ro/arcon/pub/sa1_mb.pdf
4. Stanciu C, Talasman CM, Merticaru MI, Radu A, Buteica EV, Studiu privind mecanismul și cauzele imbatranirii hârtiei (2009), ARCON 92-083/2008 - O SANSA PENTRU VIITORUL ARHIVELOR: DEZINFESTARE PRIN TRATAMENT CU RADIATII IONIZANTE, Braila, on-line: http://www.irasm.ro/arcon/pub/sa1_ceprohart.pdf
5. Moise IV, Bratu E, Georgescu RM, Virgolici M, Alexandru M, Negut CD, Cutrubinis M, Sinteza studiilor de caz privind tratamentul cu radiatii ionizante pentru documentele de arhiva (2009), ARCON 92-083/2008 - O SANSA PENTRU VIITORUL ARHIVELOR: DEZINFESTARE PRIN TRATAMENT CU RADIATII IONIZANTE, Bucuresti, on-line: http://www.irasm.ro/arcon/pub/sa1_ifin.pdf
6. Oncescu M, Panaiteescu I, Dozimetria și ecranarea radiațiilor Roentgen și Gamma (1992) Editura Academiei Române, București.
7. Charlesby A, The Degradation of Cellulose by Ionizing Radiation (1955), Journal of Polymer Science, XV, 263-270

8. Horio M, Imamura R, Mizukami H, Effects of gamma irradiation upon cellulose (1963) Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 41(1), 17–38
9. Bouchard J, Methot M, Jordan B, The effects of ionizing radiation on the cellulose of woodfree paper (2006) Cellul. 13(5):601-10
10. Calvini P, Santucci L, Alcuni dati sugli effetti dell' irradiazione gamma sulla carta (1978) Boll. Inst. Centr. Patolog. Libro 35: 55–62
11. Butterfield FJ, The potential long-term effects of gamma irradiation of paper (1987) Stud. Conserv. 32(4):181-91.
12. Silverman S, Bliss M, Erickson H, Fidopiastis N, Franci J, Knight B, Lively K, Neuvirt J, Novotny D, Yeager N, Comparing Mass Drying and Sterilization Protocols for Water-Damaged Books (2007) National Center for Preservation Technology and Training, Materials Research Series, Grant Number: 2008-04, on-line: <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v26/bp26-18.pdf>
13. Adamo M, Giovannotti M, Magaudda G, Plossi Zappalà M, Rocchetti F, Rossi G, Effect of gamma rays on pure cellulose paper as a model for the study of treatment of biological recovery of biodeteriorated books (1998) Restaur. 19: 41–59
14. Adamo M, Brizzi M, Magaudda G, Martinelli G, Plossi-Zappalà M, Rocchetti F, Savagnone F, Gamma Radiation Treatment of Paper in Different Environmental Conditions: Chemical, Physical and Microbiological Analysis (2001) Restaur. 22: 107–131
15. Rochetti F, Adamo M, Magaudda G, Fastness of Printing Inks Subjected to Gamma-Ray Irradiation and Accelerated Ageing (2002) Restaur. 23: 15–26
16. Magaudda G, The Recovery of Bio-deteriorated Books and Archive Documents Through Gamma Radiation - Some Considerations on the Results Achieved (2004) Journal of Cultural Heritage 5(1): 113–118
17. Adamo M., Magaudda G, Tata A, Radiation Technology for Cultural Heritage Restoration (2004) Restaur. 25: 159–170
18. Adamo M, Magaudda G, Rochetti F, The Effect of Gamma Radiation on Acidified and Artificially Aged Paper (2007) Restaur. 28: 227–238
19. Adamo M, Magaudda G, Susceptibility of Printed Paper to Attack of Chewing Insects after Gamma Irradiation and Ageing (2003) Restaur. 24: 95–105
20. Bicchieri M, Monti M, Piantanida G, Sodo A, Effects of gamma irradiation on deteriorated paper (2016) Radiation Physics and Chemistry 125: 21–26
21. Magaudda G, Adamo M, Pasquali A, Rossi G, The Effect of Ionizing Gamma Ray Radiation on the Biology of the Periplaneta Americana (2000) Restaur. 21: 41–54
22. Magaudda G, Adamo M, Rochetti F, Damage Caused by Destructive Insects to Cellulose Previously Subjected to Gamma-Ray Irradiation and Artificial Ageing (2001) Restaur. 21: 242–250
23. Adamo M, Magaudda G, Trionfetti Nisini P, Tronelli G, Susceptibility of Cellulose to Attack by Cellulolytic Microfungi after Gamma Irradiation and Ageing (2003) Restaur. 24: 145–151
24. Adamo M, Magaudda G, Omarini S, Biological measurement of damage occurring to paper inner structure after gamma rays irradiation (2007) Restaur. 28:38–46
25. da Silva M, Moraes AML, Nishikawa MM, Gattin MJA, Vallim de Alencar MA, Brandao LE, Nobrega A, Inactivation of fungi from deteriorated paper materials by radiation (2006) International Biodeterioration & Biodegradation 57: 163-167
26. Dettino BMA, Tratamento de salvaguarda em situação de emergência: a atuação do IEB em acervo cedido pela Justiça Federal de São Paulo (2007) USP Revista do ieb n 44 set 2007
27. Rela PR, Gomes FF, Thomé LE, Kodama Y. Recuperação de um acervo: uso da Radiação Gama (Cobalto 60) na descontaminação de objetos do acervo do Instituto de Estudos Brasileiros (2007) USP Revista do ieb n 45 set 2007
28. Borrely SI, Barbosa PSM, D'Almeida MLO, Radiation Application For Paper Preservation: Gamma Irradiation At Eucalyptus Pulp Sheets, 2009 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009, Rio de Janeiro,RJ, Brazil, September 27 to October 2 2009, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR – ABEN
29. d'Almeida M.O, Barbosa PSM, Boaratti MFG, Borrely SI, Radiation effects on the integrity of paper (2009) Radiation Physics and Chemistry 78(7-8):489-492
30. Gonzalez ME, Calvo AM, Kairiyama E, Gamma radiation for preservation of biologically damaged paper (2002) Radiation Physics and Chemistry 63(3-6):263-5
31. Area MC, Calvo AM, Felissia FE, Docters A, Miranda M, Raverta V, Influencia de la dosis de radiación y la tasa de dosis sobre las propiedades físicas de papeles comerciales usados en Bibliotecas y Archivos. Proceedings of the 45 Congresso Internacional de Celulose e Papel da ABTCP / VII Congresso Ibero-Americano de Pesquisa de Celulose e Papel; October, 9-11, 2012, Sao Paulo Brazil

32. Area MC, Calvo AM, Felissia FE, Docters A, Miranda MV, Influence of dose and dose rate on the physical properties of commercial papers commonly used in libraries and archives (2014) *Radiation Physics and Chemistry* 96: 217-222
33. N'Gadi A, Recent Examinations of Some Irradiated Mail (2002) Smithsonian Museum Conservation Institute, http://www.si.edu/mci/english/research/consulting/irradiate_exam.html
34. N'Gadi A, The effects on research specimens and museum collection items from electron beam irradiation of mail by the US Postal Service (2001) Smithsonian Museum Conservation Institute, on-line: http://www.si.edu/MCI/english/research/consulting/mail_irradiation.htm
35. Baum GA, Electron Beam Radiation and the Permanence of Paper, *Abbey Newsletter*, Volume 25, Number 6, Apr 2002, on-line: <http://cool.conservation-us.org/byorg/abbey/an/an25/an25-6/an25-604.html>
36. *** Handling Irradiated Mail (2002) National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), on-line: <http://www.cdc.gov/niosh/topics/irr-mail/>
37. Smith PA, Sheely MV, Hakspiel SJ, Miller S, Volatile Organic Compounds Produced During Irradiation of Mail (2003) *AIHA Journal* 64-2:189 -195
38. Ramotowski RS, Regen EM, Effect of Electron Beam Irradiation on Forensic Evidence. 2. Analysis of Writing Inks on Porous Surfaces (2007) *J. Forensic Sci.*, May 2007, 52(3):604-9
39. Zinov'ev OA, Skobkin VS, Lobanov NS, Chugunov OK, Pizhov GYa, Naidenov AYa, Dubinina TP, Radiation Sterilization of Mail (2006) *Atomic Energy* 100(1):67–71
40. *** Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation, IAEA RADIATION TECHNOLOGY SERIES Nr. 6, STI/PUB/1747 (2017) ISBN 978-92-0-103316-1, on-line: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/16-17821_PUB1747_web.pdf
41. Bratu E, Moise IV, Cutrubinis M, Negut CD, Virgolici M, Archives Decontamination by Gamma Irradiation (2009) *Nukleonika* 54-2:77-84
42. http://www.irasm.ro/au/au_rom/au_rom.html
43. Constantinescu B, Moise V, Preservation of Cultural Heritage, in: Nuclear Physics for Cultural Heritage, A Topical Review by Nuclear Physics Division of the European Physical Society (Eds: Anna Macková, Douglas MacGregor, Faiçal Azaiez, Johan Nyberg), NPD EPS ISBN: 978-2-7598-2091-7 pp 54-58
44. Sperova M, Nasadil P, Prusova A, Kucerik J, A hint on the correlation between cellulose fibers polymerizationdegree and their thermal and thermo-oxidative degradation (2012) *J. Therm. Anal. Calorim.* 110:71–6
45. Budrugeac P, Emandi A, The use of thermal analysis methods for conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from lime tree wood (2010) *J. Therm. Anal. Calorim.* 101:881–886
46. Melniciuc-Puica N, Lisa G, Rusu I, On the lifetime prediction of old documents (2010) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99(3): 835-842
47. Sperova M, Nasadil P, Prusova A, Kucerik J, A hint on the correlation between cellulose fibers polymerizationdegree and their thermal and thermo-oxidative degradation (2012) *J. Therm. Anal. Calorim.* 110:71–6
48. Budrugeac P, Emandi A, The use of thermal analysis methods for conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from lime tree wood (2010) *J. Therm. Anal. Calorim.* 101:881–886
49. Melniciuc-Puica N, Lisa G, Rusu I, On the lifetime prediction of old documents (2010) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99(3): 835-842
50. Poletto, M; Ornaghi, HL; Zattera, AJ, Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties (2014) *Materials* 7(9):6105 – 6119
51. Baccaro S, Carewska M, Casieri C, Cemmi A, Lepore A, Structure modifications and interaction with moisture in γ -irradiated pure cellulose by thermal analysis and infrared spectroscopy (2013) *Polymer Degradation and Stability* 98(10):2005-2010
52. Baker M, Reyden D, Ravenel N, FTIR Analysis of Coated Papers (1989) The Book & Paper Group Annual vol 8:1-12, on-line: <https://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v08/bp08-01.html>
53. Lojewska J., Miskowiec, P., Lojewski, T., Proniewicz L.M., Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach (2005) *Polymer Degradation and Stability* 88:512-520
54. Moise IV, Virgolici M, Negut CD, Manea M, Alexandru M, Trandafir L, Zorila FL, Talasman CM, Manea D, Nisipeanu D, Haiducu M, Balan Z, Establishing the irradiation dose for paper decontamination (2012) *Radiation Physics and Chemistry* 81: 1045–1050
55. Su YC, Chao KP, Chen HT, Chen CC, Effects of gamma ray irradiation on the mechanical and chemical properties of papers (1999) *Taiwan J. For. Sci.* 14(2):119-130

56. Szcześniak L, Rachocki A, Tritt-Goc J, Glass transition temperature and thermal decomposition of cellulose powder (2008) *Cellul.* 15:445–51
57. Paes SS, Sun ., MacNaughtan W, Ibbett R, Ganster J, Foster TJ, Mitchell TR, The glass transition and crystallization of ball milled cellulose (2010) *Cellul.* 17:693-709
58. Roig F, Dantras R, Dandurand J, Lacabanne C, Influence of hydrogen bonds on glass transition and dielectric relaxations of cellulose (2011) *J. Phys. D Appl. Phys.* 44(4):45403.
59. Carr DJ, Odlyha M, Cohen N, Phenix A, Hibberd RD, Thermal analysis of new, artificially aged and archival linen (2003) *J. Therm. Anal. Calorim.* 73:97-104.
60. Batzer H, Kreibich UT, Influence of water on thermal transitions, in natural polymers and synthetic polyamides (1981) *Polym. Bull.* 5:585-90.
61. Hutchinson JM, Determination of the glass transition temperature. Methods correlation and structural heterogeneity (2009) *J. Therm. Anal. Calorim.* 98:579–89.
62. Chen W, Lickfield GC, Yang CQ, Molecular modelling of cellulose in amorphous state. Part I: model building and plastic deformation study (2004) *Polymer* 45:1063–71
63. Moise IV, Staculescu I, Meltzer V, Thermogravimetric and calorimetric study of cellulose paper at low dose irradiation (2014) *Journal of Thermal Analysis Calorimetry* 115:1417-1425
64. Kato KL, Cameron RE, Structure-property Relationships in Thermally aged Cellulose Fibers and Paper (1999) *J. Appl. Polym. Science* 74:1465-1477
65. Hatakeyama T, Nakamura K, Hatakeyama H, Vaporization of bound water associated with cellulose fibres (2000) *Thermochimica Acta* 352–353:233-239.
66. Princi E, Vicini S, Pedemonte E, Arrighi V, McEwen I, Thermal characterisation of cellulose based materials. Investigation of water content (2005) *J. Therm. Anal. Calorim.* 80:369-73
67. Arseneau DF, Competitive Reactions in the Thermal Decomposition of Cellulose (1971) *Canadian Journal of Chemistry* 49(4): 632-638
68. Soares S, Caminot G, Levchik S, Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper (1995) *Polym. Degrad. and Stab.* 49:275-83
69. Sjöholm E, Gustafsson K, Norman E, Fibre strength in relation to molecular weight distribution of hardwood kraft pulp. Degradation by gamma irradiation, oxygen/alkali or alkali (2000) *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15(4):326-332
70. Sjöholm E, Characterisation of Kraft Pulps by Size-exclusion Chromatography and Kraft Lignin Samples by Capillary Zone Electrophoresis, Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Division of Wood Chemistry, Stockholm 1999, <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:8571/FULLTEXT01.pdf> (accesata la 07.11.2015)
71. Altaner CM, Thomas LH, Fernandes AN, Jarvis MC, How Cellulose Stretches: Synergism between Covalent and Hydrogen Bonding (2014) *Biomacromolecules* 15:791–79
72. Kondo T, The assignment of IR absorption bands due to free hydroxyl groups in cellulose (1997) *Cellulose* 4:281-292.
73. Kondo T, Hydrogen Bonds in Cellulose and Cellulose Derivatives in Polyssaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility; Dumitriu, S., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1998; pp 131–172.
74. Agarwal V, Huber GW, Conner Jr WC, Auerbach SM, Simulating infrared spectra and hydrogen bonding in cellulose I_β at elevated temperatures (2011) *Journal Of Chemical Physics* 135:134506 (13p)
75. Moise IV, Virgolici M, Stanciu C, Nisipeanu S, Balan Z, Dezinfestare prin tratament cu radiatii ionizante: O sansa pentru viitorul arhivelor (2010) *Restitutio - Buletin de Conservare-Restaurare* 3:121-129
76. Moise IV, Ene M, Negut CD, Cutrubinis M, Manea MM, Radiation Processing for Cultural Heritage Preservation: Romanian Experience (2017) *Nukleonika* 62(4):253-260