



UNIVERSITATEA “AL. I. CUZA” din IAȘI
Facultatea de Geografie și Geologie
Școala doctorală de Geoștiințe



ASPECTE MODERNE DE PREZERVARE A DOCUMENTELOR DIN ARHIVE

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Coordonator științific:

prof. univ. dr. Ion SANDU

Doctorand:

Maria BOUTIUC (căs. HAULICĂ)

IAȘI - 2020

Mulțumiri

Recunoștința mea se îndreaptă în primul rând către domnul prof. univ. dr. Ion SANDU, coordonatorul științific al tezei de doctorat, pentru profesionalismul și dăruirea de care a dat dovadă în orientarea mea pe drumul către obținerea titlului de doctor în Știința mediului, care are în subsidiar Știința conservării bunurilor de patrimoniu cultural, pentru competența și permanenta îndrumare, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei.

Mulțumiri d-nei prof. univ. dr. Simona Isabela DUNCA, d-nei conf. dr. Luminița BEJENARU și d-nei cercetător științific dr. Viorica VASILACHE, care mi-au urmărit evoluția pe parcursul școlii doctorale, venind cu sugestii constructive și eficiente, și pentru evaluarea pertinentă a proiectului de cercetare, a referatelor și a tezei de doctorat, susținute în catedră.

De asemenea, adresez mulțumiri colegilor de școală doctorală cu care am avut o colaborare frumoasă, pe parcursul acestor patru ani, și încă o dată d-nei Viorica VASILACHE pentru sprijinul acordat în realizarea unor experimente și analize, în cadrul laboratorului Platformei Interdisciplinare de Cercetare „Arheoinvest”.

Și nu în ultimul rând, un mulțumesc și familiei care m-a investit cu încredere și din partea căreia am avut susținere și înțelegere.

Vă mulțumesc tuturor!

CUPRINS

Introducere.....	8
PARTEA I	
ANALIZA CRITICA STADIULUI ACTUAL AL CUNOAȘTERII ȘI SINTEZA BIBLIOGRAFICĂ. FUNDAMENTAREA TEORETICĂ A OBIECTIVELOR TEZEI DE DOCTORAT	
 Cap. I. ANALIZA ȘI SINTEZA BIBLIOGRAFICA A STADIULUI ACTUAL PRIVIND ROLUL ȘI FUNCȚIILE ARHIVELOR, TIPOLOGIA DOCUMENTELOR, DEPOZITAREA SI UTILIZAREA ACESTORA.....	
1.1. Tipuri de arhive.....	18
1.2. Istoria Arhivelor Nationale.....	20
1.3. Rolul și funcțiile Arhivelor Naționale.....	26
1.4. Tipologia documentelor.....	27
1.5. Sisteme de clasificare și clasare a patrimoniului de carte și a documentelor.....	28
1.5.1. Clasificarea patrimoniului de carte.....	28
1.5.2. Clasarea arhivelor.....	31
1.6. Sisteme moderne de depozitare și utilizare a documentelor.....	32
1.7. Tezaurul arhivistic ieșean-constituire și organizare.....	39
 Cap. II. MATERIALE CONSTITUTIVE ALE DOCUMENTELOR DIN ARHIVE...	
2.1. Suporturile grafice.....	42
2.1.1. Suporturi grafice utilizate pentru scriere și evoluția lor.....	42
2.1.1.1. Papirusul.....	42
2.1.1.2. Hârtia de amate.....	44
2.1.1.3. Pielea - suport de scriere și material de legătură pentru cartea veche.....	45
2.1.1.4. Pergamentul suport de scriere.....	47
2.1.1.5. Hârtia - suport actual al documentelor.....	51
2.2. Elementele structurale ale documentelor.....	56
2.2.1. Fibrele de celuloză.....	56
2.2.2. Fibrele de collagen.....	63
2.2.3. Materiale de umplere și aditivi utilizați pentru obținerea suportului celulozic.....	65
2.2.4. Lianți și adezivi utilizați la obținerea suportului documentelor și al cernelurilor....	70
2.2.5. Materiale pentru scris, tipărit și realizarea miniaturilor.....	73
2.2.5.1. Componentele fizico-chimice ale cernelurilor.....	73
2.2.5.2. Clasificarea cernelurilor	75
2.2.6. Procedee de scriere, tipărire, desenare, ornamentare.....	81
2.2.6.1. Procedee de scriere.....	81
2.2.6.2. Procedee de desenare și ornamentare.....	82
2.2.6.3. Procedee de tipărire.....	83
 Cap. III. ETIOPATOGENIA DOCUMENTELOR ȘI A MATERIALELOR STRUCTURALE.....	
3.1. Factorii endogeni de degradare a documentelor.....	86
3.1.1. Factorii endogeni care determină degradarea documentelor cu suport colagenic.....	87
3.1.1.1. Pielea—suport de scriere/material de legătură carte veche.....	87
3.1.1.2. Pergamentul suport de scriere al documentelor.....	88

3.1.2. Factorii endogeni care determină degradarea documentelor cu suport celulozic.....	90
3.1.2.1. Factorii endogeni determinați de compoziția materialelor constitutive.....	90
3.1.2.2. Factorii endogeni determinați de condițiile tehnologice de fabricare a hârtiei.....	93
3.2. Factorii exogeni care determină deteriorarea și degradarea documentelor.....	94
3.2.1. Factorii fizici.....	95
3.2.1.1. Umiditatea relativă a aerului UR.....	95
3.2.1.2. Temperatura.....	97
3.2.1.3. Lumina/radiațiile luminoase.....	98
3.2.2. Factorii chimici.....	100
3.2.3. Factorii biotici.....	100
3.2.4. Factorii sociali/antropici.....	106
3.2.5. Factorii de risc naturali (calamități și dezastre).....	108
3.3 Tipuri de deteriorări și degradări ale documentelor.....	110
3.3.1. Deteriorările și degradările specifice documentelor cu suport colagenic.....	111
3.3.1.1 Deteriorări și degradări ale pielii – suport de scriere sau material de legătură carte veche.....	111
3.3.1.2. Deteriorări și degradări ale pergamentului.....	113
3.3.2. Deteriorările și degradările specifice documentelor cu suport celulozic.....	119
3.3.2.1. Deteriorări și degradări de natură endogenă a suportului celulozic.....	119
3.3.2.2. Deteriorări și degradări de natură exogenă a suportului celulozic.....	120
3.3.3. Degradările cernelurilor și pigmentilor.....	126
3.3.3.1. Degradări ale cernelurilor.....	126
3.3.3.2. Degradări ale pigmentilor și coloranților.....	128
3.3.4. Degradări ale lianților și adezivilor	129

PARTEA a II-a EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Cap. IV. METODE ȘI TEHNICI MODERNE DE INVESTIGARE TEHNICO-ȘTIINȚIFICĂ.....	131
4.1. Aspecte generale.....	131
4.2. Prelevarea și prelucrarea probelor materiale.....	132
4.3. Metode de analiza a structurilor de suprafață și interior.....	133
4.3.1. Tehnica reflectografică în UV, VIS și IR.....	133
4.3.2. Macro- și microfotografia.....	136
4.3.3. Analiza optică.....	137
4.3.3.1. Dispozitive optice simple.....	137
4.3.3.2. Microscopia optică/fotonică.....	138
4.3.4. Microscopia electronică de baleiaj, cuplată cu difracția de raze X (SEM-EDX)...	139
4.3.5. Spectroscopia în infraroșu micro-FTIR și FTIR-ATR.....	143
4.3.6. Analiza termogravimetrică.....	147
Cap. V. DETERMINAREA NATURII MATERIALELOR CONSTITUTIVE ȘI EVALUAREA STĂRII DE CONSERVARE A DOCUMENTELOR VECHI PE SUPORT DIN PERGAMENT.....	150
5.1. Aspecte generale.....	150
5.2. Partea experimentală.....	153
5.2.1. Materiale	153
5.2.2. Metode de analiză.....	157
5.3. Rezultate si discuții.....	157

5.3.1. Analiza vizuală cu instrumente de mărit	157
5.3.2. Analiza texturii cu ajutorul microscopului optic.....	158
5.3.3. Analiza cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj.....	162
5.3.4. Analiza cu ajutorul spectrofotometriei cu reflexie total atenuată FTIR-ATR..	168
Cap. VI. STUDIUL SUPORTURILOR CELULOZICE ALE UNOR DOCUMENTE VECHI.....	177
6.1. Aspecte generale.....	177
6.2. Partea experimentală.....	180
6.2.1. Materiale.....	180
6.2.2. Metode de analiză.....	181
6.3. Rezultate și discuții.....	182
6.3.1. Analiza vizuală cu ajutorul instrumentelor de mărit.....	182
6.3.2. Analiza texturii cu ajutorul microscopului optic.....	184
6.3.3. Analiza cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj cuplat cu difracția de raze X (SEM-EDX).....	186
6.3.4. Analiza cu ajutorul spectrofotometriei micro-FTIR.....	192
6.3.4.1. Aspecte teoretice privind interpretarea spectrelor FTIR	192
6.3.4.2. Interpretarea spectrelor FTIR ale probelor luate în studiu	195
6.4. Studii histochimice.....	201
6.4.1. Analiza suportului grafic.....	201
6.4.1.1. Determinarea naturii fibrelor celulozice.....	201
6.4.1.2. Determinarea gradului de încheiere.....	204
6.4.1.3. Identificarea lanțurilor din suportul celulozic.....	205
6.4.1.4. Măsurarea pH-ului suportului celulozic.....	206
Cap. VII. STUDIUL EFECTELOR LIPIDELOR TEGUMENTARE ASUPRA DOCUMENTELOR CU SUPORT CELULOZIC.....	208
7.1. Aspecte generale.....	208
7.2. Partea experimentală.....	209
7.2.1. Materiale.....	209
7.2.2. Metode de analiză.....	212
7.3. Rezultate și discuții.....	212
7.3.1. Analiza caracteristicilor morfo-structurale cu ajutorul microscopiei optice.....	212
7.3.2. Analiza prin microscopie electronică, cuplată cu difracția de raze X (SEM-EDX)..	214
7.3.3. Analiza prin spectrometrie în infraroșu micro-FTIR.....	216
7.3.4. Analiza termogravimetrică.....	220
Cap. VIII. ELABORAREA METODOLOGIEI DE PREZERVARE PREVENTIVĂ ȘI PROFILACTICĂ. MONITORIZAREA EFECTELOR TRATAMENTELOR DE STOPARE A PROCESELOR EVOLUTIVE DE DETERIORARE ȘI DE DEGRADARE.....	225
8.1. Aspecte generale	225
8.2. Protocol de elaborare a sistemelor de climatizare și a tratamentelor de dezinsecție, dezinsecție și deratizare.....	226
8.3. Protecția și climatizarea optimă. Monitorizarea continuă a factorilor fizici ai microclimatului.....	228
8.3.1. Protecția și climatizarea optimă.....	228
8.3.2. Monitorizarea continuă a factorilor fizici ai microclimatului.....	235
8.4. Metode de anihilare a factorilor de risc care periclitizează starea fizică și integritatea	

colecțiilor de carte și de documente.....	247
8.4.1. Prevenirea și eliminarea apei higroscopice din mediul de păstrare.....	247
8.4.2. Reabilitarea și stabilizarea regimului higrometric.....	249
8.4.3. Limitarea intensității radiațiilor electromagnetice în mediul de păstrare și conservare a arhivei.....	250
8.4.4. Filtrarea aerului de praf, smog și alte microdispersii poluante	251
8.4.5. Aplicarea directă pe documente a unor materiale specifice de protecție.....	251
8.4.6. Desprăfuirea colecțiilor de carte și documente.....	251
8.4.7. Dezinfecția, dezinsecția și deratizarea din depozitele de arhivă.....	253
8.4.7.1. Capturarea și eliminarea mecanică.....	253
8.4.7.2. Modificarea atmosferei.....	253
8.4.7.3. Aplicarea de temperaturi excesive.....	254
8.4.7.4. Atmosferă intoxicată.....	254
8.5. Monitorizarea evoluției comportării documentelor după aplicarea procedeelor de prezervare.....	259
CONCLUZII GENERALE.....	261
Bibliografie.....	280
Anexa I.....	293
Anexa II.....	297
Anexa III.....	303
Anexa IV.....	315
Anexa V.....	318

Cuvinte cheie: prezervare, stare de conservare, deteriorare, degradare, investigații științifice, OM, SEM-EDX, μ -FTIR, analiza termică

Rezumatul prezentat cuprinde într-o formă succintă capitolele, rezultatele cercetărilor personale, concluziile generale și bibliografia selectivă. La redactarea, pentru capitole, subcapitole, figuri, scheme și tabele s-au păstrat notațiile utilizate în textul tezei de doctorat.

INTRODUCERE

Lucrarea de doctorat intitulată „**Aspecte moderne de prezervare a documentelor din arhive**” a fost realizată pe baza unei cercetări științifice susținute, constând în primul rând în studiul aprofundat al literaturii de specialitate privind stadiul actual al păstrării și conservării documentelor, a evoluției stării de conservare a acestora în timp, în corelare cu factorii de mediu din perioada de zacere, urmată de cea de depozitare și de valorizare în diferite scopuri științifice. O atenție aparte s-a acordat individualizării și urmăririi celor mai recente contribuții în sfera conservării științifice integrate și participative a documentelor vechi, cu evidențierea stării lor de conservare, alături de evoluția acestora în raport cu factorii de mediu. În acest sens, sunt prezentate cazuri relevante de deteriorare și degradare, cât și o serie de protocoale analitice și experimentale, folosite în elucidarea cazuisticilor avute în

atenție. O atenție aparte s-a acordat individualizării *relațiilor de complementaritate (coroborare și coasistare)* și *interdisciplinaritate* între diversele metode, cu tehnicile aferente de investigare și a *tehnicilor inovative de implicare a acestora în studiul documentelor realizate pe suport de pergament sau celulozic*.

Problema pe care o rezolvă partea experimentală a tezei constă în determinarea naturii materialelor structurale a documentelor și evaluarea stării lor de conservare, completate cu propunerea aplicării unor procedee de preservare preventivă, legate de: spațiile de depozitare, modul de realizare a depozitării, sistemele de climatizare și de filtrare a aerului de praf și poluanții atmosferici, sistemele de monitorizare a parametrilor fizici ai microclimatului din depozite (temperatura, umiditatea relativă a aerului și iluminarea), și de preservare profilactică, precum: desprăfuirea periodică, a cărei necesitate este impusă de nocivitatea prafului determinată de componentele de natură organică sau anorganică pe care le transportă, aplicarea directă pe documente a unor materiale specifice de protecție, sau a tratamentelor de dezinfecție, dezinsecție și deratizare, cu monitorizarea comportării acestora în timp.

Alegerea temei este justificată pe de o parte de starea precară de conservare a unor documente vechi, mai ales a celor cu valoare patrimonială deosebită, iar pe de altă parte de necesitatea obținerii unor noi informații și elaborarea unor protocoale de investigare tehnico-științifică și de aplicare a unor procedee moderne de preservare.

Importanța științifică și practică a domeniului abordat reiese dintr-o serie de *elemente cu grad de noutate și originalitate*, dintre care amintim:

- selectarea unor documente reprezentative în ce privește atât starea lor de conservare cât și a tehnologiilor și tehnicilor de punere în operă, foarte diferite;
- realizarea unor protocoale eficiente de investigare tehnico-științifică folosind alături de mijloacele de observare directă, cu ajutorul instrumentelor de mărit, metode moderne prin tehnici instrumentale de cercetare a caracteristicilor de suprafață și de interior care să permită rezolvarea obiectivelor expertizelor de specialitate, în vederea evaluării stării de conservare, a unor caracteristici arheometrice, morfo-structurale, ș.a.;
- diferențierea între *permanența* (capacitatea unui material de a rezista în timp, în condiții protejate, fără a-și schimba în mod semnificativ structura chimică) și *durabilitatea* (rezistența la utilizare în condiții normale) unor documente de mare valoare patrimonială prin studiul stării de conservare și al comportării unor materiale structurale sub acțiunea factorilor și agenților din mediul de păstrare, de documentare sau de etalare;

- identificarea naturii și a provenienței materialelor structurale ale documentelor, dar și a etapelor, proceselor și operațiilor folosite în tehnologiile de punere în operă și tehnicile artistice folosite.

Obiectivul tezei

Teza are în atenție studiul stării de conservare a bunurilor culturale scrise cu valoare istorico-documentară însemnată, clasate în *patrimoniul arhivistic național*, parte integrantă a *patrimoniului cultural național mobil*, prin introducerea tehnicii avansate în domeniul conservării, respectiv determinarea unei serii de caracteristici arheometrice și morfo-structurale.

Evaluarea pe baze tehnico-științifice, a materialelor structurale a documentelor (natura chimică, structura fizică, unele caracteristici) și a stadiului deteriorărilor și degradărilor înregistrate de către acestea, reprezintă piatra de temelie pentru o bună conservare. Asemenea demersuri fac posibilă aplicarea celor mai potrivite măsuri de prezervare preventivă și profilactică, respectiv de restaurare, în vederea stopării efectelor evolutive de deteriorare și degradare, urmărindu-se păstrarea lor într-o formă cât mai apropiată de cea de la punerea în operă.

Pentru atingerea acestui obiectiv se au în vedere următoarele:

- cunoașterea aprofundată a materialității structurale normale și a aspectelor legate de îmbătrânirea naturală a materialelor componente a documentelor (fibrele de collagen, fibrele de celuloză, materialele de umplere, lianții și aditivii utilizați la obținerea suporturilor celulozice și a cernelurilor, precum și materialele utilizate pentru scriere și miniere);
- cunoașterea detaliată a comportării documentelor în timpul depozitării, a utilizării pentru cercetare și a etalării/utilizării în diferite activități culturale, sub influența factorilor endogeni și al celor exogeni;
- elucidarea, în timp real, a mecanismelor efectelor evolutive de deteriorare a stării fizice și de degradare a naturii chimice a materialelor componente (organice și minerale);
- stabilirea unor măsuri eficiente de prezervare preventivă și profilactică, în vederea stopării proceselor de destrucție și alterare, sau o eventuală limitare a utilizării acestora;
- fundamentarea temeinică a intervențiilor de restaurare, la nivelul strict necesar, suficient și eficient, respectând principiul primordial al conservării, acela al compatibilității materialelor și substanțelor folosite;

- cunoașterea mecanismelor pe care le pot declanșa, în structura materialelor, anumite tratamente și sisteme operante.

Întreaga structură a tezei este axată pe identificarea materialelor utilizate la punerea în operă a documentelor, evaluarea stării lor de conservare și determinarea unei serii de caracteristici arheometrice și morfo-structurale.

Obiectivului principal al tezei îi sunt subordonate o serie de **obiective secundare**, precum:

- analiza și sinteza bibliografică a stadiului actual al cunoașterii referitor la: rolul și funcțiile arhivelor, tipologia documentelor depozitate în cadrul Arhivelor, cunoașterea influenței factorilor exogeni în corelație cu cei endogeni, care contribuie la deteriorarea stării fizice și degradarea naturii chimice a documentelor, investigarea științifică a stării de conservare și procedeele de prezervare preventivă și profilactică;
- selectarea unor documente cu valoare istorică și patrimonială deosebită care aparțin patrimoniului arhivistic național (parte integrantă a patrimonioului cultural național mobil) și cazuistică de conservare;
- elaborarea unui protocol experimental de lucru, cu detalierea unor caracteristici chimice, fizico-structurale și de altă natură, pentru stabilirea definitivă a naturii materialelor componente a documentelor și a stării lor de conservare, prin aplicarea unor tehnici actuale, din laboratoare specializate;
- elaborarea protocolului de implicare a unor metode și tehnici aferente prin folosirea sistemelor moderne de coasistare și coroborare, în vederea investigării tehnico-științifice pentru evidențierea unor caracteristici cu multiple implicații în determinarea stării de conservare;
- prelucrarea datelor experimentale, elaborarea de lucrări, diseminarea lor la manifestări științifice sau prin publicare în reviste și volume ale Conferințelor și Simpozioanelor;
- stabilirea naturii materialelor componente din documente și evaluarea stării lor de conservare;
- elaborarea unui protocol privind demersurile pe linie de prezervare preventivă și profilactică;
- mobilități privind participarea cu lucrări la colocvii, simpozioane, conferințe și workshopuri.

Metodologia cercetării și modul de realizare al lucrării, au în atenție următoarele:

- pentru realizarea acestor obiective, au fost selectate studii din literatura de specialitate în ce privește prezervarea și restaurarea documentelor.

- după documentare, încheierea protocolului și preluarea spre analiză a unor documente vechi, respectiv discutarea modului de abordare în prelevarea și prelucrarea probelor prin metode nedestructive și neinvazive prin metodologii noi abordate în investigarea științifică prin sistemul de coasistare între tehnici (colorimetria CIE L*a*b*, SEM-EDX, micro-FTIR, micro-Raman, profilometria 3D, fluorescența de raze X, termografierea IR ș.a.), pentru determinarea stării de conservare, în vederea realizării unui *protocol analitic*, cu implicație în studiul *naturii chimice, structurii fizice* și al unor *caracteristici* ale materialelor constitutive ale documentelor sau al altor materiale provenite prin intervenții ulterioare emiterii documentului (restaurări empirice), respectiv, stabilirea intervențiilor de preservare și restaurare.
- evaluarea eficienței aplicării diferitelor procedee de preservare, de stopare a proceselor evolutive de degradare, o importanță deosebită dându-se compatibilității materialelor și substanțelor folosite în acest sens.
- procesarea datelor experimentale și prelucrarea lor grafică/tabelară și structurarea acestora într-o bază de date pentru facilitarea viitoarelor identificări.

În formularea obiectivelor și a problematicilor abordate s-a ținut cont de rezultatele obținute, de-a lungul timpului, în cadrul colectivului de cercetare al Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, cu deosebire în laboratoarele Platformei Interdisciplinare de Cercetare „Arheoinvest”.

Tema tezei de doctorat reprezintă un capitol important din Știința mediului, implicând cunoștințe din domenii conexe de chimie, fizică, biologie, știința și tehnologia materialelor etc., respectiv investigarea și conservarea științifică a operelor de artă.

Lucrarea se extinde pe 332 pagini, cuprinde 84 figuri, 13 tabele și V anexe, și este structurată pe opt capitole. Primele trei capitole sunt alocate *părții teoretice*, în care se face analiza critică și sinteza bibliografică a stadiului actual al cunoașterii, iar celelalte cinci capitole sunt dedicate *părții originale*, cu contribuții privind selectarea cazuisticilor, protocolelor analitice și cercetărilor experimentale, iar în încheiere sunt prezentate concluziile generale.

PARTEA TEORETICĂ

Capitolul I. Analiza și sinteza bibliografică a stadiului actual privind rolul și funcțiile arhivelor, tipologia documentelor, depozitarea și utilizarea acestora, are un caracter introductiv, în care sunt prezentate aspecte privind locurile de concentrare și de păstrarea a documentelor, de-a lungul timpului. S-a continuat cu o scurtă prezentare a istoriei Arhivelor Naționale ale României, a rolului pe care această instituție îl are în societatea

românească, a modului de constituire și administrare a patrimoniului arhivistic național, parte integrantă a patrimoniului cultural național mobil și despre protecția, păstrarea și conservarea acestuia.

Capitolul II, conform titlului *Suporturile grafice și materialele constitutive ale documentelor*, este dedicat suporturilor grafice și materialelor structurale a documentelor păstrate în depozitele Serviciului Județean Iași al Arhivelor Naționale.

Capitolul III intitulat *Etiopatogenia documentelor și a materialelor structurale*, tratează factorii de adversitate care produc suferințe documentelor, alocând un spațiu generos prezentării acestora, precum și efectele acțiunii lor asupra documentelor (deteriorările și degradările pe care le determină).

PARTEA a II-a EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul IV, intitulat *Metode și tehnici moderne de investigare tehnico-științifică* prezintă instrumentele și metodele de analiză utilizate pe parcursul activităților experimentale, dar și motivația selectării acestora, făcându-se dovada adecvării lor la scopul urmărit.

Capitolul V cu titlul *Determinarea naturii materialelor constitutive și evaluarea stării de conservare a documentelor realizate pe suport din pergament*

În acest capitol s-a realizat un studiu comparativ a două documente medievale, realizate pe suport din pergament, cu o mare valoare patrimonială, deținute de către Serviciul Județean Iași al Arhivelor Naționale, care au fost puse în operă la o distanță, între ele, de peste un secol și jumătate, prin două tehnologii diferite (de obținere a suportului), și două tehnici artistice diferite (scriere și miniere). Plecând de la diferența dintre tehnologiile utilizate pentru realizarea suportului grafic și tehnicile de punere în operă, precum și de la faptul că sunt păstrate în aceleași condiții de mediu, s-a pus un accent deosebit pe *permanența* (capacitatea unui material de a rezista în timp, în condiții protejate, fără a-și schimba în mod semnificativ structura chimică) și *durabilitatea* (rezistența la utilizare în condiții normale) acestor bunuri culturale.

Prin acest studiu s-a urmărit, pe de o parte determinarea naturii materialelor structurale (a componentilor organici și al celor anorganici adăugați în timpul manufacturării suportului colagenic, respectiv al celor utilizați la punerea în operă), și pe de altă parte starea de conservare și identificarea unor caracteristici arheometrice (determinate de acțiunea factorilor de natură endogenă și exogenă), în vederea stabilirii evoluției, în timp, a integrității structurale și estetico-artistice.

Primul document, indexat cu **P1**, este un hrisov emis, în 7272 <1763> oct(tombrie) 15, de către cancelaria domnească a Moldovei, în timpul domniei lui Grigore Ioan vv. (Callimachi), căruia i s-au făcut o serie de indexări a unor zone cu elementele structurale reprezentative pentru investigare, precum: **P1-SD1**– suport deteriorat (franjurat); **P1-SD2** suport între două rânduri scrise; **P1-PV**- pigment verde; **P1-PR** – pigment roșu; **P1-PA** – pigment auriu și **P1-CN** – cerneala neagră.

Cel de-al doilea document medieval luat în studiu, care a fost indexat cu **P2**, este un hrisov emis în 1609 (7117) februarie 4, la Iași, de către cancelaria domnească a Moldovei, în timpul lui Constantin vv. Moghilă, pentru Mănăstirea Secu. Acestui document i s-au făcut doar trei indexări a zonelor reprezentative pentru investigare, precum: **P2-S** – suportul documentului pe o linie de pliere; **P2-CA** - cerneala aurie și **P2-CN** – cerneala neagră, ca urmare a faptului că au fost utilizate, pentru scriere și ornamente, numai două tipuri de cerneluri.

În urma investigării tehnico-științifice au rezultat următoarele:

Prin *analiza vizuală cu ajutorul instrumentelor de mărit* au fost observate deteriorările și degradările înregistrate de cele două documente care constau în: sfășieri, franjurări marginale, scindări ale lanțurilor polipeptidice cu o anumită rată de fragilizare hidrolitică, iar în cazul cernelurilor utilizate pentru scriere și miniere, microcracluri, eroziuni și exfolieri. Acestea sunt datorate, într-o anumită măsură, factorilor endogeni și în rest celor de natură exogenă. Pierdere avansată a apei higroscopice și a unei părți din cea legată chimic a dus la rigidizarea, încrețirea și scorojirea suportului.

Cu ajutorul *microscopiei optice (MO)* în lumină albă și fond întunecat au fost analizate direct, o serie de zone reprezentative, realizându-se o serie de microfotografii care au oferit informații cu privire la: textura suportului colagenic și a cernelurilor, culoarea, porozitatea, rugozitatea, granulația și morfologia componentelor microstructurale, până la nivel apropiat celui coloidal. În urma analizei configurației granulare a suportului grafic a celor două documente, s-a constatat că materia primă utilizată a fost pielea de vițel. În ce privește scrierea și minierea, au fost evidențiate deteriorările și degradările suferite de cerneluri, care reies și din analiza vizuală cu ajutorul instrumentelor de mărit. Deteriorările și degradările acestora sunt surprinse în microfotografiile din figura 5.5, pentru documentul P1 și în figura 5.6, pentru P2. Se observă foarte bine fisurile reticulare (craclurile) însoțite și de desprinderi de material, cu formarea de micro-lacune, datorate fragilizării în timp a liantului. Cel mai avansat grad de uzură o prezintă cerneala din pigment auriu a documentului indexat cu P1 (Fig. 5.5c) și care se datorează, cel mai probabil, îmbătrânirii liantului. Aceste degradări

au fost determinate de contragerile și dilatările suferite ca urmare a fluctuației valorilor parametrilor fizici ai microclimatului de păstrare/utilizare/etalare.

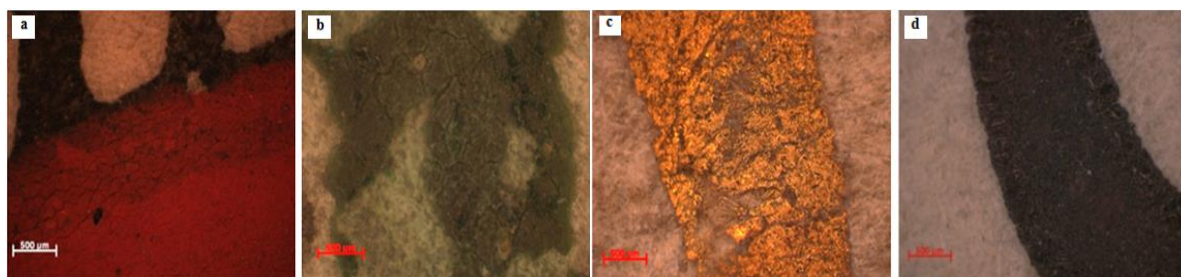


Fig. 5.5. Imagini OM (50×) ale cernelurilor documentului P1:
a. P1-PR; b. P1-PV; c. P1-PA; d. P1-CN

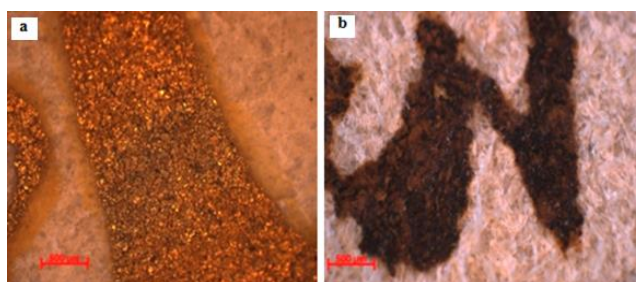


Fig. 5.6. Imagini OM (50×) cernelurilor documentului P2:
a. P2-CA - cerneală aurie; b. P2-CN - cerneală neagră

Microscopia SEM a oferit posibilitatea obținerii simultane a imaginilor *micro-topografice*, cu morfologia componentelor structurale de suprafață, iar prin EDX analiza chimică elementală (*identificarea elementelor chimice*) și distribuția componentilor atomici ai elementelor chimice [Sandu, 1998; Donnelly et al., 2010; Genestar și Pons, 2005].

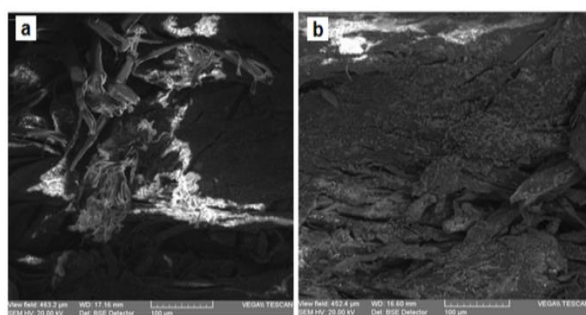


Fig. 5.7. Microfotografii SEM (×500, bse) suport P1:
a - suport degradat P1-SD1; b-suport degradat P1-SD2

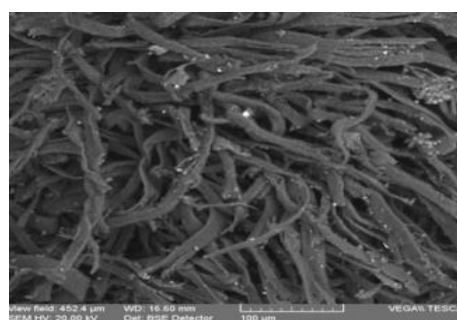


Fig. 5.8. Microfotografii SEM (500×, bse) suportul P2, zona degradată P2-S

S-a constatat că suportul documentului P1 prezintă o degradare mai accentuată prin denaturare și gelatinizare a collagenului, prezentând fibrele collagenice compactizate prin monolitizare (fig. 5.7.a și b). Acest tip de degradare apare în urma deshidratărilor accentuate determinate de temperaturi ridicate ale mediului de păstrare și umidități relative ale aerului scăzute, sub 40%, pentru timp îndelungat. Sub efectul a acestor factori fizici, au loc contrageri

asistate de eliminarea punților de hidrogen de la nivelul teloproteinelor din structura lanțurilor polipeptidice ale macromoleculelor de collagen.

În cazul documentului P2, fibrele de collagen se individualizează foarte bine, sub forma unei împâsliri 3D (Fig. 5.8.), care se pot deplasa unele în raport cu altele, oferind o bună flexibilitate acestui suport grafic. De asemenea, microfotografia SEM evidențiază microparticulele de carbonat de calciu și cristalitele de săruri anorganice rămase, ca reziduu, din timpul prelucrărilor preliminare ale pielii din care s-a obținut pergamentul. Imaginile SEM ale cernelurilor celor două documente, redată în figurile 5.9. și 5.10, confirmă concluziile rezultate obținute prin microscopia optică (OM), în plus, prin detalierea SEM sunt foarte bine evidențiate caracteristicile morfo-structurale, precum structurile solzoase sub formă de paiete/lamele la pigmentul auriu (Figurile 5.9.c și 5.10.a) și de granule neuniforme, cu rețea de fisuri și micro-crevase la pigmentul pe bază de negru carbon (Figurile 5.9.c și 5.10.b).

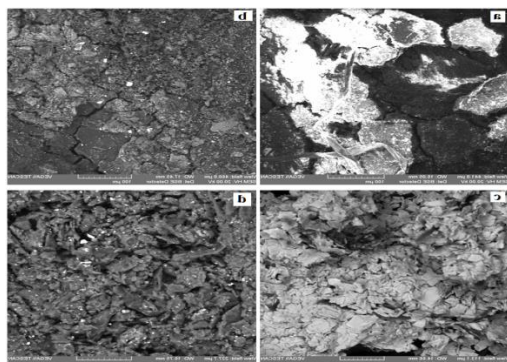


Fig. 5.9. Microfotografii SEM cerneluri
a - P1-PR (×500); b - P1-PV (×500); c - P1-PA (×2000); d - P1-CN (×1000)

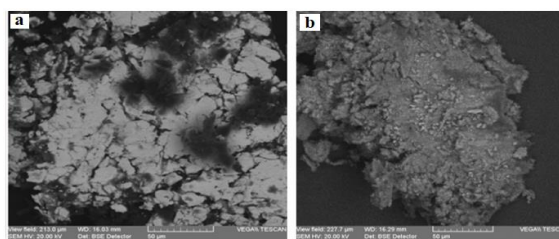


Fig. 5.10. Microfotografii SEM (500×, bse) cerneluri P2:
a - P2-CA; b - P2-CN

Microscopul electronic, fiind dotat și cu un dispozitiv de raze X (cu electroni retrodifuzati), permite obținerea unui spectru EDX, în baza căruia se evaluează compoziția elementală a componentelor structurale ale celor două documente, care sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Compoziția elementală în procente gravimetrice pentru probele prelevate din cele două documente luate în analiză și indexate pe zone și tipuri de materiale

Proba	Compoziția elementală (procente gravimetrice)														
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Cu	Au	Hg	Al	C	Si	P	O	S	Cl
P ₁ -SD ₁	0,807	1,065	0,254	3,779	-	-	-	-	0,169	40,733	0,460	-	51,498	0,543	0,691
P ₁ -SD ₂	1,261	1,772	0,508	7,080	-	-	-	-	0,431	32,634	1,011	-	53,553	0,901	0,848
P ₁ -CN	0,524	1,526	0,065	5,159	-	-	-	-	0,129	35,745	0,491	-	56,084	0,278	-
P ₁ -PR	1,505	0,756	0,799	2,974	-	-	-	8,235	0,627	36,826	0,587	-	46,075	1,256	0,358
P ₁ -PA	-	-	-	-	-	-	70,690	-	-	15,609	-	-	13,702	-	-
P ₁ -PV	1,477	1,853	1,966	4,582	0,655	7,846	-	-	1,372	23,151	3,569	0,620	51,066	1,195	0,648
P ₂ -S	1,171	1,032	0,213	1,295	-	-	-	-	0,359	41,772	0,377	0,097	52,154	0,635	0,895
P ₂ -CN	0,292	1,622	0,055	8,391	5,842	-	-	-	0,109	26,024	0,768	0,152	53,781	2,702	0,262
P ₂ -CA	-	-	-	2,135	-	-	52,851	-	-	20,121	-	-	24,893	-	-

În urma analizei elementale au rezultat următoarele:

- pe baza conținutului de calciu și sulf din cele două suporturi grafice s-au dedus

tehnologiile de obținere a acestora. Astfel, pentru P1 s-a utilizat tratamentul cu hidroxid de calciu (pastă de var), iar pentru P2 s-a aplicat tratamentul cu hidroxid de calciu și sulfat de sodiu (creșterea vitezei de îndepărtare a celorlalți subproduși ai pielii).

Proveniența *sulfurului* (S), pe lângă cea din aminoacizii colagenului, este determinată de existența zonelor amorfe ale fibrelor de colagen precum și de migrarea din vecinătatea cernelii roșii (HgS-cinabru) sau a celei verzi (ultramarinul natural – $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}$, combinat cu ocru galben de fer – Fe_2O_3).

➤ *Clorul (Cl)* și *sodiul (Na)* sunt atribuite clorurii de sodiu utilizate la sărarea pieilor, imediat după jupuire.

➤ Prezența elementelor chimice: *potasiu, magneziu și calciu (K, Mg, Ca)* în cerneala neagră și celelalte cerneluri realizate pe bază de pigmenți, mai puțin pigmentul auriu, se explică prin folosirea liantului de origine vegetală, a *gumei arabice*, cu rolul de stabilizator coloidal, dar și a impurităților pe bază de Mg și K din *pasta de var* utilizată în tratamentele preliminare.

➤ *Pigmentul auriu* are în componență o cantitate mare de aur (**Au**), de 70,69% în cazul pergamentului P1 și de 52,85% pentru P2 (care conține calciu și carbon ca urmare a folosirii liantului organic pe bază de gumă arabică sau xantan și a varului stins ca liant mineral, ceea ce nu este valabil și-n cazul lui P1).

➤ *Cerneala neagră* utilizată pentru scrierea și ornamentarea documentului P₁ este de *carbon*, iar cea utilizată pentru scrierea documentului P₂ este o *cerneală fero-galică* în combinație cu o cantitate mică de cerneală de carbon.

Prin *analiza cu ajutorul spectrofotometriei cu reflexie total atenuată FTIR-ATR* au fost puse în evidență degradările la nivel molecular a componentelor structurale a celor două documente datorate proceselor de oxidare, hidroliză și denaturare a colagenului, precum și cele suferite de cerneluri, în special de lianții acestora. Spectrele IR au fost înregistrate în reflexie, în domeniul $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, cu rezoluție de 4 cm^{-1} . În figura 5.11 sunt prezentate spectrele FTIR a tuturor elementelor structurale a celor două documente luate în studiu, iar în tabelul 5.2, peak-urile atribuite benzilor de absorbție din spectrele FTIR individuale, prezentate în Anexa II a Tezei de doctorat.

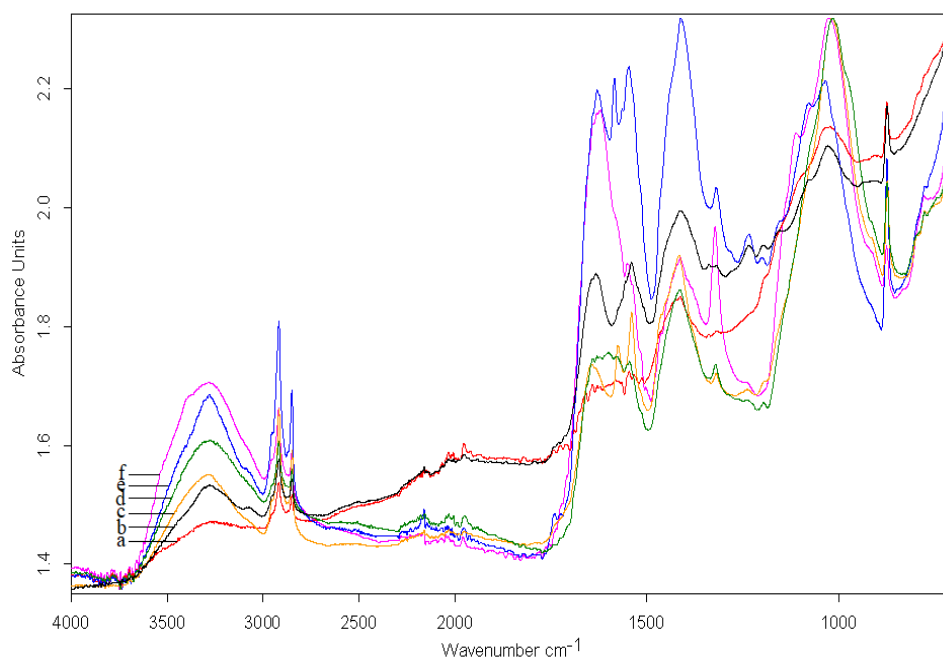


Fig. 5.11. Spectrele FTIR a documentelor P1 și P2
a. P2-CA; b. P1-PA; c. P1-PR; d. P1-CN; e. SP-PV; f. P2-CN

Tabelul 5.2. cu valorile peak-urilor ce sunt atribuite benzilor de absorbție din spectrele FTIR prezentate în Anexa II.

Type ion	Theoretical Spectral bands (cm ⁻¹)	Peak present in samples (cm ⁻¹)	Samples analyzed
Amida A	3400-3100	3287.47	P1-PR
		3276.52	P1-CN
		3303.84	P1-PA
		3281.49	P1-PV
		3283.80	P2-CN
Amida I	1643-1631	1642.63	P1-PR
		1632.72	P1-PA
		1629.95	P1-PV
		1630.39	P2-CN
Amida II	1550-1532	1539.82	P1-PR
		1545.36	P1-CN
		1540.37	P1-PA
		1546.41	P1-PV
Amida III	1240-1232	1238.45	P1-PR
		1233.89	P1-PA
		1234.32	P1-PV
Aluminosilicați	1175– 860	1026.98	P1-PR
		1024.37	P1-CN
		1028.82	P1-PA
		1027.23	P1-PV
		1023.18	P2-CA
		1027.08	P2-CN
Sulfat and sulfit	1035-960	1017.40	P1-PR
		1014.45	P1-CN
Carbonat	890-800; 1100-1040; 1530-1320	873.32; 1415.74; 1319.69	P1-PR
		874.05; 1414.15; 1321.33	P1-CN
		873.88; 1414.42	P1-PA
		874.27; 1411.39; 1319.32	P1-PV

		874.66; 1413.17	P2-CA
		875.14; 1412.26; 1322.09	P2-CN
Fosfat	920-830; 1900-1600; 2500-2150; 2900-2750	1600.01; 2156.86	P2-CN
Clorura	1050-900	1034.01	P1-PV
Pigmentul pe bază de carbon din gudroane	2050-1950 2750-2550		

Reprezentative, în amprenta spectrală IR a proteinelor (vibrații de deformare), sunt benzile asociate, în special, a **amidelor** A_I și A_{II} .

Amida I, cu banda $1643-1630\text{ cm}^{-1}$, este atribuită frecvenței $\nu_{(C=O)}$ (vibrații de valență ale legăturilor peptidice);

Amida II, cu banda $1550-1532\text{ cm}^{-1}$, atribuită vibrației de valență $\nu_{(CN)}$ și vibrației de deformare $\delta_{(NH)}$, respectiv vibrațiilor de deformare $\delta_{(CN)}$;

Amida III, cu banda $1240-1235\text{ cm}^{-1}$, a cărei absorbantă provine de la $\delta_{(NH)}$ și vibrația de deformare $\delta_{(CH_2)}$ din glicină și catena laterală a prolinei [Della Gatta et al., 2007; Boyatzis et al., 2016; Mallamace et al., 2014; Barth, 2007; Brodsky-Doyle et al., 1975].

Pentru evaluarea ratei de denaturare a collagenului s-a calculat raportul intensităților între **amidele** A_I și A_{II} și diferența de poziționare a acestora.

$$I(A_I)/I(A_{II}) = \sim 1,06$$

Valoarea raportului intensității celor două amide, mai mare de valoarea 1, demonstrează faptul că pergamentul s-a degradat prin hidroliză. Un pergament nou are acest raport mai mic sau cel mult egal cu 1. În general, acest raport al intensităților benzilor **amidelor** A_I și A_{II} este indicatorul gradului de scindare al legăturilor peptidice [Derrick, 1991 și 1992].

$$\Delta\nu = \nu(A_I) - \nu(A_{II}) = 92,23\text{ cm}^{-1}$$

Diferența dintre frecvențele intensităților celor două amide, având valoarea de $\sim 92\text{ cm}^{-1}$, demonstrează faptul că s-a produs și o formă mai avansată a degradării fibrelor de collagen prin gelatinizare sau cornifiere, aspect ușor de observat în microfotografiile SEM. Aceste fenomene au loc în cazul unei hidratări prelungite sau siccizări repetate, la temperaturi ridicate, care determină dezorganizarea termică (energia termică de activare face ca moleculele de apă să câștige energie suficientă pentru a concura cu legăturile de hidrogen și cele van der Waals, care mențin configurația de triplu-helix/structura triplu-elicoïdală), însoțită de scindarea unor legături peptidice sau pierderea parțială a apei de constituție din grupările hidroxilice sau dintre cele aminice și carboxilice învecinate.

Aceeași concluzie reiese și din modificarea semnificativă din spectrele FTIR, care constă în deplasarea peak-urilor **amidei II** de la 1550 cm^{-1} la $1539,45\text{ cm}^{-1}$. Deplasarea spre numere mai mici de undă se datorează transformării ireversibile a structurii native (triplu helix) a colagenului în structură dezorganizată (gelatină) sau monolitizată (cornifierea).

De asemenea, afectarea integrității triplului helix a colagenului este indicată și de raportul intensităților benzilor **amidei III** ($1235,99\text{ cm}^{-1}$) și cea de la 1450 cm^{-1} (teoretice), care are valoarea 1,17. O valoare mai mare de 1, demonstrează că structura colagenului a fost modificată prin cornifiere. Un colagen cu conformația intactă a triplului helix, are raportul cu valori cuprinse între 0,5-1,0 [Botta et al., 2012; George și Veis, 1991].

Un alt calcul, conform relației: $I(A_{1415,30})/I(A_{III}) = I(A_{1415,30})/I(A_{1235,99}) = 1,14$, plecând de la valoarea celor două peak-uri specifice **amidei III**, reiese faptul că colagenul este foarte afectat prin gelatinizare.

Banda de deformare situată la $1079,61\text{ cm}^{-1}$ este atribuită oxidării catenelor laterale de aminoacizi, precum și a metioninei, iar banda situată la $1030,13\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită $\delta_{(\text{CN})}$, care se găsește în aminoacizi, precum: glicina, prolina și hidroxiprolina.

În ce privește compoziția ionului carbonat, peak-urile cu valori de $1435,30\text{ cm}^{-1}$ și $874,45\text{ cm}^{-1}$, caracteristice benzilor de absorbție ale carbonatului de calciu (CaCO_3), confirmă prezența acestuia în cele două documente luate în studiu și care provine din tratamentele preliminare aplicate în timpul procesului tehnologic. Suportul colagenic P1 are toate intensitățile benzilor de absorbție mai mici decât suportul colagenic P2, deci primul pergament este mai afectat decât al doilea. O altă bandă de deformare situată la $712,07\text{ cm}^{-1}$ poate fi atribuită grupării O-C-O din ionul CO_3^{2-} , forma alotropică vaterit [Hajji et al., 2015].

În cazul cernelurilor aurii utilizate pentru scrierea și minierea celor două documente pe suport colagenic, deoarece aurul, ca element chimic, nu absoarbe în IR, majoritatea peak-urilor din cele două spectre au absorbanța pentru componentele din pergament și respectiv pentru liantul din cerneală, mult mai mică, aspect pus pe seama ecranării suportului de către pelicula de aur.

Scopul acestei lucrări, de evaluare aprofundată a stării de conservare a elementelor structurale ale celor două documente luate în studiu, de determinare a tehnologiilor și tehnicilor de punere în operă, precum și de stabilire a naturii chimice a acestora, a fost atins ca urmare a aplicării unor metode moderne de investigații tehnico-științifice (OM, SEM-EDX și ATR-FTIR), având la bază sistemul de coasistare și coroborare între tehnici interdisciplinare. Cunoașterea aprofundată a stării de conservare este necesară pentru stabilirea unor măsuri

eficiente de preservare și eventuala limitare a folosirii lor, cât și pentru fundamentarea temeinică a tratamentelor de restaurare, la nivelul strict necesar, suficient și eficient.

Capitolul VI. Studiul suporturilor celulozice ale unor documente din arhive, este un studiu comparativ, în ce privește: permanența și durabilitatea a nouă probe de suport celulozic utilizate pentru emiterea unor documente, în perioada 1736-1873 (o perioadă de tranziție de la suporturi manufacturate manual, din materii prime cu stabilitate ridicată, la cele obținute industrial, realizate din materiale care au influențat negativ caracteristicile fizico-chimice și mecanice ale suportului grafic), natura materialelor structurale, starea lor de conservare și identificarea unor caracteristici arheometrice. Toate aceste obiective au fost atinse prin utilizarea unor metode de de investigare tehnico-științifică, precum: MO, SEM-EDX, μ -FTIR, completate de analiza macroscopică cu ajutorul lupei stereoscopice și de unele metode histochemice de identificare a naturii materialelor structurale, au permis determinarea componenților organici și anorganici adăugați în timpul manufacturării suporturilor la care s-au adăugat depunerile de murdărie din atmosferă.

Din microfotografiile obținute cu ajutorul *microscopului optic*, redate în figura 6.4, au rezultat o serie de informații cu privire la tehnologia de obținerea a suporturilor celor nouă probe luate în studiu.

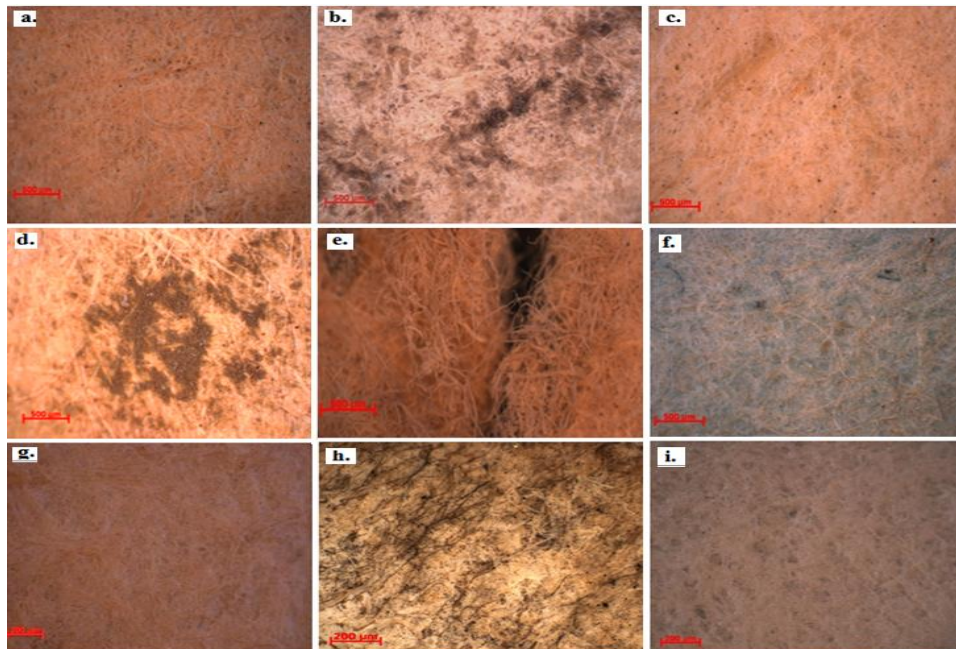


Fig. 6.4. Microfotografiile probelor cu suport celulozic mărite 50× și 100×
a. PH1; b. PH2, c. PH3, d. PH4, e. PH5, f. PH6; g. PH7; h. PH8, i. PHX

Din analiza comparativă a texturii celor opt probe de suport celulozic în raport cu cea a suportului nou, s-au evidențiat următoarele:

- Probele *PH1*, *PH2*, *PH3* și *PH5* sunt suporturi obținute manual din pastă de cârpe,

care prezintă urme ale liniilor sitei de turnare. *PH1* prezintă un grad avansat de scindări hidrolitice ale catenelor de celuloză. Toate probele, mai puțin proba *PH5*, au o culoare gălbuie, datorată reflectanței naturale a celulozei dar și a oxidărilor fotochimice care au avut loc de-a lungul timpului. Proba *PH5* are o culoare pală de albastru-verde, ca urmare a adăugării în pasta de cârpe a unui colorant albastru, cu scopul de a ascunde reflectanța galbenă a celulozei sau pentru a uniformiza culoarea suportului.

➤ Probele *PH4*, *PH6*, *PH*, *PH8* și *PHX* sunt obținute industrial, prin turnare pe bandă continuă (Fourdiner) din pastă mecanică sau pastă de celuloză rafinată, aspecte ce vor fi detaliate după analizele prin microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectrul de raze X. Proba *PH6* conține, ca și proba *PH5*, un colorant albastru într-o cantitate mai mare, oferindu-i acesteia o nuanță de albastru-verde. Proba *PH8* prezintă un atac fungic bine evidențiat prin câteva micelii sub forma unor împâsliri de filamente microscopice (hife) ramificate, cu pornire de la spori, cu dispunere printre fibrele de celuloză de care s-au fixat prin intermediul aspersoriilor hifale și care au afectat serios substratul celulozic prin hidroliză enzimatică. Proba *PHX*, provine dintr-o coală de hârtie nouă, destinată copierii xerox și a fost considerată etalon ca urmare a faptului că nu a fost expusă influenței factorilor de natură exogenă.

Probele analizate prin microscopie optică au permis selectarea unor puncte pentru analiza SEM-EDX și μ -FTIR, care vor oferi mai multe informații legate de natura chimică a componentelor structurale, starea de conservare a suporturilor celulozice și alte caracteristici, care vor permite evaluarea materiei prime, a procedului de fabricare și a comportării documentelor în timpul păstrării în depozite, a arhivării și rearhivării cu ocazia scoaterii pentru documentare sau în vederea analizării stării de conservare, urmată după caz, de intervenții de preservare, de restaurare, ș.a.).

În tabelul 6.1. este dată compoziția lor elementală, în procente gravimetrice (%), evaluată pe baza spectrelor EDX, iar în figura 6.5 sunt redate microfotografiile SEM a celor nouă probe.

Tabelul 6.1. Compoziția elementală în procente gravimetrice pentru probele de suport celulozi

Nr. crt.	Compoziția elementală (procente gravimetrice, %)											
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al	Si	C	O	S	P	Cl
PH1	0,926	0,548	0,705	1,757		0,311	0,958	16,173	77,917	0,233		
PH2	1,197	0,331	0,716	0,374		0,636	0,945	16,455	78,631	0,465		
PH3	0,858	0,313	0,677	0,534		0,627	0,700	17,167	78,332	0,397	0,190	
PH4		0,126		0,346		1,574	1,444	17,724	78,584	0,202		
PH5	0,610	0,341	0,257	1,440	0,251	0,232	0,511	15,808	80,006	0,176	0,182	
PH6		0,964	0,865	0,395	0,430	2,281	3,256	16,316	74,878	0,308		
PH7	0,364	0,173	0,226	0,490		0,444	0,410	18,134	79,406	0,096	0,109	
PH8	3,521	0,414	0,466	0,956		0,752	0,650	33,207	57,080	0,452		2,503
PHX	1,539			5,186				25,051	67,105			1,119

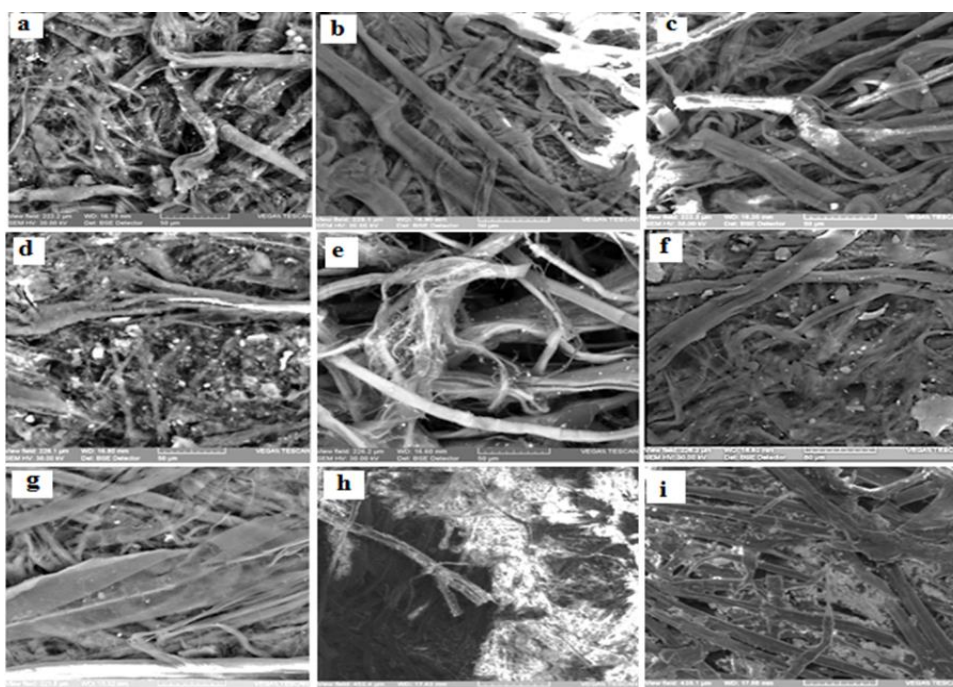


Fig. 6.5. Microfotografiile SEM ale probelor mărite (500× sau 1000×, bse)
a. PH1; **b.** PH2, **c.** PH3, **d.** PH4, **e.** PH5, **f.** PH6; **g.** PH7; **h.** PH8, **i.** PHX

Pe lângă stabilirea materiei prime utilizate și a tehnologiei de fabricare a suportului celulozic al celor nouă probe, s-a apreciat rata îmbătrânirii naturale (scindării hidrolitice și oxidative ale fibrilelor, cu modificarea dispunerii și morfologiei fibrelor, natura petelor sau a colorantului și efectul lor, stadiul atacului fungic ș.a.), care reprezintă o comensurare absolut necesară în orice intervenție de preservare-restaurare și se poate realiza prin aplicarea în sistem de coasistare și coroborare a unor metode moderne de investigare științifică [Sandu și Sandu, 1998].

Prin corelarea imaginilor realizate cu ajutorul OM și SEM, reiese faptul că fibrele celulozice a celor opt probe, prin comparare cu proba etalon, au suferit o rată foarte diferită de degradare prin scindarea hidrolitică (acio-bazică și redox) a catenelor de celuloză și de creștere a regiunilor amorfe, structuri foarte sensibile la factorii de microclimat, atât din depozitele de păstrare a documentelor, din încăperile în care se realizează cercetarea lor, sau în cele de etalare, cu ocazia desfășurării unor activități cultural-educative.

În ceea ce privește compoziția elementală a celorlalte opt probe luate în studiu, prin analiza EDX, s-au identificat o serie de elemente chimice, care corespund materiilor prime folosite în rețetele de fabricare ale hârtiei istorice (manufacturate manual) sau a celor moderne (obținut prin procedee industriale) și din eventualele tratamente aplicate. Pe baza compoziției elementale se desprind o serie de date, după cum urmează:

PH1 s-a obținut din pasta de cârpe (de in, cânepă sau bumbac) tratată cu hidroxid de calciu, dar și cu leșie, lucru explicat de conținutul de Na și de K. Ca material de încheiere s-a utilizat *gelatina*, iar ca mordant alaunul $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, care explică existența aluminiului și a sulfului. Prezenței unei cantități mari de Ca, Mg, Si și Al, indică faptul că s-au utilizat ca materiale de umplură: *carbonatul de calciu* ($CaCO_3$), *talc* ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) și *caolinul* ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$), primul într-o cantitate mai mare.

La proba *PH2*, materia primă de bază a fost pasta de cârpe, tratată cu leșie, lucru explicat de conținutul de Na, K și Ca, care este mult mai redus decât la PH1. Lipsa clorului și prezența dioxidului de carbon din atmosferă, în condiții de umiditate crescută, a condus la hidrolize bazice ale microfibrilelor de celuloză și a gelatinei, care au afectat integritatea suportului. Ca material de umplură s-a folosit același amestec de carbonat, talc și caolin, ca la PH1. Ca liant s-a utilizat *gelatina*, iar concentrația mai mare de Al și S a fost pusă pe seama cantității mai mari de alaun.

În proba *PH3*, materia primă utilizată - pasta de cârpe tratată cu leșie, puse pe seama conținutului ridicat de Na și Ca, ultimul fiind dublu față de probele mai sus analizate. Ca material de umplură s-a folosit praful de cretă - $CaCO_3$ și fosfatul de calciu - $Ca_3(PO_4)_2$, alături de talc și caolin, iar ca liant *gelatina*, cu adaos de alaun, care sunt puse pe seama conținutului de: S, K, Mg, Al, Si și P.

Proba *PH4* obținută industrial din pastă mecanică de lemn, are fibrele scurte ca urmare a măcinării accentuate a pastei, ca material de umplură caolinul $[Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O]$, justificat de cantitatea mare de Al și de Si, precum și o cantitate mai mică de carbonat de calciu, iar ca liant, colofoniu caustificat în care s-a adăugat alaun. Materia de bază conține alături de celuloză, hemiceluloză și lignină, diverse componente extractibile (terpene, rezine și polifenoli), precum și componente extractibile (SiO_2 , carbonați, oxalați, etc.).

Proba *PH5* are ca materie primă de bază – pastă de cârpe tratată cu leșie. Concentrația mare de Ca provine din tratamentul sus-amintit, din materialul de umplură și de la *gelatina* utilizată pentru încheiere, care era alcalinizată cu hidroxid de calciu și aditivată cu alaun $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, ca mordant. Materialul de umplură este carbonatul de calciu în amestec cu fosfatul de calciu, dar și o cantitate mai mică de talc și caolin, decât în cazul probelor PH1, PH2 și PH3. Alături de aceste materiale se mai regăsește o cantitate mică de „albastrul de fer” ($Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$), care i-a dat hârtiei inițial o nuanță de bleu, în timp devenind, sub influența reflectanței galbene a celulozei, verde-pal.

Proba *PH6* are ca materie primă un amestec pe bază de celuloză din lemn și o mică cantitate de pastă din cârpe. Ca materiale de umplură s-au folosit talcul și caolinul, și o

cantitate mică de carbonat de calciu, justificate prin concentrația redusă de Ca și mare de K, Mg, Si și Al, alături de o cantitate apreciabilă de S, ultimul provenit și din alaun, folosit la aditivarea colofoniului ca liant. Prezența Fe se poate pune și pe seama utilizării alaunului impurificat, care probabil s-a extras dintr-un minereu cu urme de Fe [Barrett și Mosier, 1994], dar mai sigur din albastru de fer ($\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), utilizat la colorarea hârtiei.

Proba PH7 are ca materie primă pastă de celuloză pentru care s-a reușit o bună dezincrustare și eliminare a ligninei și hemicelulozei, precum și o cantitate mică de paste din cârpe. Materialul de umplere constă într-un amestec de carbonat de calciu, fosfat de calciu, talc și caolin. Materialul de încheiere este *colofoniu saponificat*, în amestec cu *sulfat de aluminiu* și aditivat cu *alaun*, demonstrat de prezența: Na, Al și S.

Proba PH8 a fost obținută din pastă celulozică din lemn, tratată cu soluție puternic alcalină de hidroxid de sodiu și de calciu, modificată prin adăugare de sulfit alcalin, pentru delignificare. După punerea în operă, de-a lungul timpului, aceasta a suferit atac fungic, care a condus la degradarea enzimatică a fibrelor, cu scurtarea și modificarea morfologică a acestora. Din tabelul 6.1. reiese faptul că cantitatea de carbon aproape s-a dublat, față de probele analizate anterior, aspect pus pe seama consumului de nutrienți din hârtie în urma atacului fungic.

Proba PHX, provine dintr-o hârtie de xerox, nouă, care are compoziția cea mai simplă, doar celuloză ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), obținută din pastă de celuloză de lemn, puternic delignificată prin tratament alcalin, având ca material de umplură (CaCO_3) și un liant modern pe bază de amidon și alchil-dimer-cetenă sau PPE (rășină poliamin-poliamid-epiclorhidrinică), care corespund concentrațiilor: Na, Ca, C și Cl. Halitul (NaCl) este pus pe seama tratamentele preliminare cu soluții alcaline (NaOH) și cele de la înălbire cu hipoclorit (NaClO), care au permis îndepărtarea unei mari părți din lignina reziduală și din substanțele extractibile de tipul terpenelor, rezinelor și a polifenolilor. Fibrele de celuloză nu au suportat grad avansat de scindare în urma aplicării unor asemenea tratamente, ceea ce oferă hârtiei caracteristici fizico-mecanice bune.

Pentru o evaluare cât mai precisă a stării de conservare a probelor de suport celulozic vechi (PH1-PH8), în raport cu cel nou (PHX), au fost realizate spectrale μ -FTIR, redată în figura 6.7, care au fost studiate în corelație cu rezultatele obținute prin microscopia optică OM și cea electronică SEM-EDX.

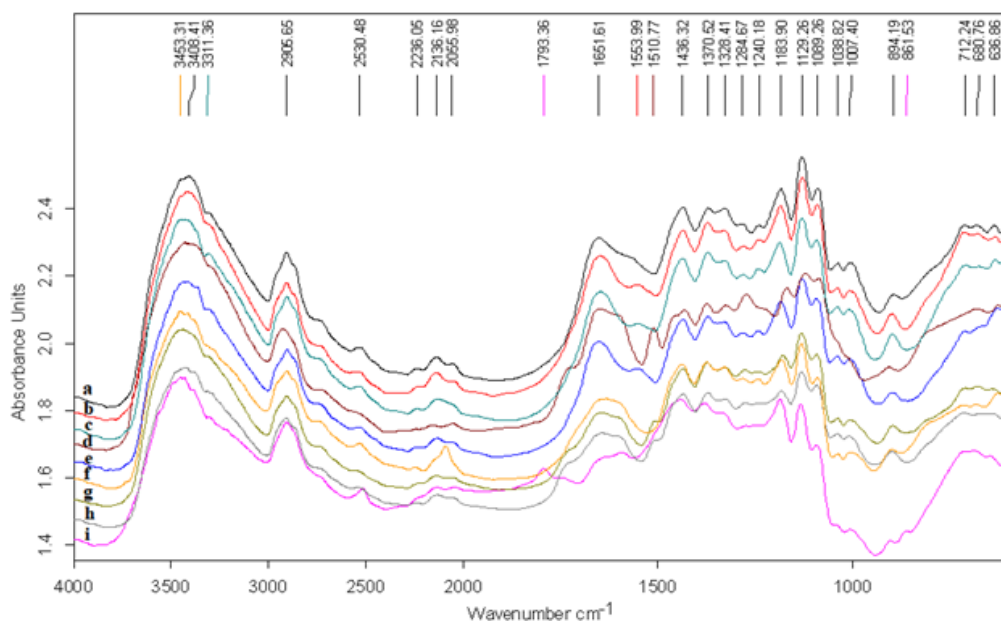


Fig. 6.7. Spectrele FTIR ale probelor PH1-PH9:
a. PH1; b. PH2; c. PH3; d. PH4; e. PH5; f. PH6; g. PH7; h. PH8; i. PHX

În tabelul 6.3 sunt prezentate valorile *indicelui de cristalinitate* (I_c), a *gradului de ordonare laterală* (G_{OL}), a *intensității legăturilor de hidrogen* (I_{legH}) și *energia legăturilor de hidrogen* (E_{legH}), caracteristice celor nouă probe, iar valorile peak-urilor luate în calcul se regăsesc în spectrele FTIR individuale, redată în Anexa III.

Tabelul 6.3. Calculul gradului de cristalinitate și de ordonare laterală, alături de intensitatea și energia legăturilor de hidrogen, din spectrele FTIR a celor nouă probe

Proba	Gradul sau indicele de cristalinitate (I_c)	Gradul de ordonare laterală (G_{OL})	Intensitatea legăturilor de hidrogen (I_{legH})	Energia legăturilor de hidrogen (E_{legH} , kcal)
PH1	$A_{1370,52}/A_{2905,65} = 0,47\%$	$A_{1436,32}/A_{894,19} = 1,60$	$A_{3408,41}/A_{1328,41} = 2,57$	4,14
PH2	$A_{1371,52}/A_{2906,40} = 0,47\%$	$A_{1435,67}/A_{899,20} = 1,60$	$A_{3415,05}/A_{1329,75} = 2,57$	4,02
PH3	$A_{1371,74}/A_{2904,56} = 0,47\%$	$A_{1436,75}/A_{897,50} = 1,60$	$A_{3430,56}/A_{1329,17} = 2,58$	3,76
PH4	$A_{1374,07}/A_{2926,64} = 0,47\%$	$A_{1432,45}/A_{906,46} = 1,58$	$A_{3428,14}/A_{1325,05} = 2,59$	3,80
PH5	$A_{1370,98}/A_{2902,58} = 0,47\%$	$A_{1436,55}/A_{897,83} = 1,60$	$A_{3413,74}/A_{1329,26} = 2,57$	4,05
PH6	$A_{1373,73}/A_{2906,01} = 0,47\%$	$A_{1437,75}/A_{899,71} = 1,60$	$A_{3453,31}/A_{1329,59} = 2,60$	3,37
PH7	$A_{1372,85}/A_{2905,56} = 0,47\%$	$A_{1435,27}/A_{896,97} = 1,60$	$A_{3438,03}/A_{1327,51} = 2,59$	3,63
PH8	$A_{1371,51}/A_{2907,15} = 0,47\%$	$A_{1435,23}/A_{898,75} = 1,60$	$A_{3419,42}/A_{1321,50} = 2,59$	3,95
PHX	$A_{1379,51}/A_{2902,84} = 0,48\%$	$A_{1439,35}/A_{901,11} = 1,60$	$A_{3457,04}/A_{1323,68} = 2,61$	3,30

Conform datelor din tabelul 6.3 se poate concluziona faptul că probele din suport celulozic vechi au gradul de cristalinitate mai mic decât proba etalon. Proba PH4 din pasta mecanică, puternic divizată, prezintă gradul de ordonare cel mai mic. Referitor la intensitatea legăturilor de hidrogen, hârtiile din pastă de cârpe (PH1, PH2, PH3 și PH5) au valori mai coborâte, decât hârtiile din celuloză de lemn, cel mai bine situându-se proba PHX. În schimb, datorită procesului de scindare hidrolitică și reformare structurală a sferei de hidratare prin

punți de hidrogen, energia legăturilor de hidrogen variază invers, proba *PHX* având valoarea cea mai mică.

Probele cu suport celulozic, care au făcut obiectul investigațiilor prin metode moderne, au fost supuse unor noi analize specifice, cu ajutorul metodelor histochemice, în vederea determinării naturii componentelor chimici, inclusiv a liantului, a gradul de încheiere și a pH-ului (acidității libere), iar informațiile obținute vor servi la evaluarea comportării documentelor cu suport colagenic, obținute atât manual cât și pe cale industrială, de-a lungul timpului, în perioadele de păstrare în depozitele de arhivă, de utilizare pentru documentare și cercetare și de etalare în colecții.

Prin aplicarea pe cele nouă probe a reactivului iod-clorură de zinc, s-a determinat natura fibrelor celulozice, aspect care a confirmat rezultatele obținute prin celelalte metode moderne de investigații. De asemenea, tot prin metode histochemice, au fost determinate: gradul de încheiere a fibrelor, natura lianților și aciditatea liberă a suporturilor celulozice.

Capitolul VII. Studiul efectelor lipidelor tegumentare asupra documentelor cu suport celulozic, scoate în evidență, prin implicarea unor metode moderne de investigare tehnico-științifică, efectul nedorit pe care-l au asupra stării de conservare a documentelor, o serie de practici neconforme de utilizare a acestora.

Au fost luate în studiu documente emise cu 125 de ani în urmă, care prin utilizare repetată și fără mănuși de protecție, pe timpul în care s-au aflat la creator, colțurile din dreapta-jos s-au îmbogățit cu un film de lipide tegumentare care au contribuit la degradarea suportului celulozic și la instalarea de atac fungic.

Pe baza unui protocol analitic, au fost selectate patru metode de investigare în sistem de coexistență și coroborare între tehnici disciplinare: microscopia optică (OM), microscopia electronică de baleiaj, cuplată cu difracția de raze X (SEM-EDX), spectrofotometria micro-FTIR și analiza termogravimetrică, respectiv TG/TGA și cea termică diferențială, DTA, în vederea evaluării degradărilor. Astfel, au fost supuse analizei trei probe, din trei zone reprezentative (HS- probă considerată etalon, s-a prelevat dintr-o zonă neexpusă lipidelor tegumentare, din partea superioară a unei file nescrise, fără amprente sau alte urme, o alta din partea inferioară (colțul din dreapta-jos solicitat la foietare), cu lipide tegumentare, indexată cu HLT, și cea de-a treia probă, HLTM, la fel ca și a doua probă, cu deosebirea că aceasta prezintă atac fungic vizibil, în care este prezentă și degradarea cromatică.

Cu ajutorul MO au fost realizate o serie de microfotografii, cu grosisme diferite, redată în figura 7.3a-d, din care s-au obținut informații cu privire la morfologia structurală a elementelor constitutive a suportului pe bază de celuloză.

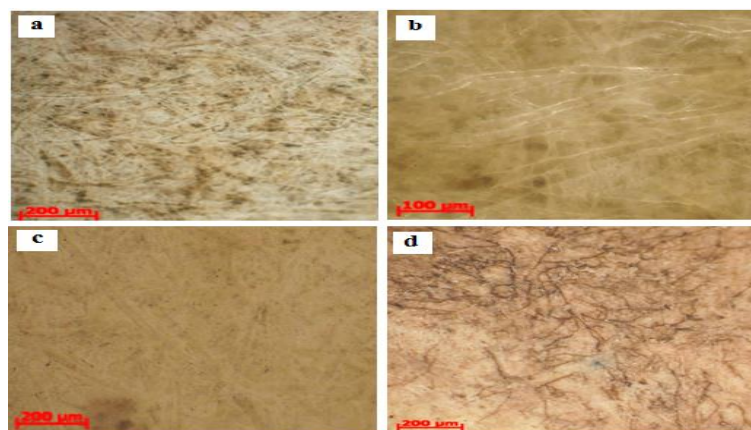


Fig. 7.3. Microfotografiile probelor de hârtie: **a.** HS (OM-100×); **b.** HS (OM-200×); **c.** HLT (OM-100×); **d.** HLTM (OM-100×)

Cu ajutorul microscopului SEM s-au obținut o serie de imagini la două grosisme diferite (100× și 500×), redate în figura 7.4, din care reiese topografia suprafețelor și morfologia materialelor de umplură, a fibrelor de celuloză, precum și biodegradarea catabolică și anabolică.

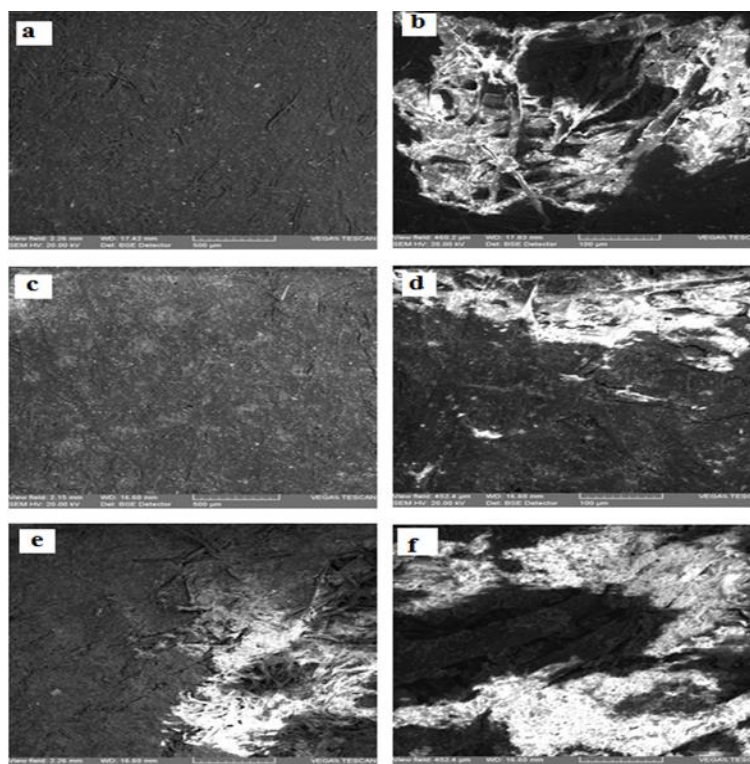


Fig. 7.4. Microfotografiile SEM ale probelor luate în studiu : **a.** HS (100×, bse); **b.** HS (500×, bse); **c.** HLT (100×, bse); **d.** HLT (500×, bse); **e.** HLTM (100×, bse); **f.** HLTM (500×, bse)

Prin coroborarea rezultatelor obținute prin microscopia optică (microfotografiile OM), analiza vizuală, cu ajutorul instrumentelor de mărit și din imaginile SEM se pot observa efecte de ancrasare oxidativă și/sau cornifiere termică/fotochimică a depunerilor de lipide tegumentare, care au permis sudarea (monolitizarea) fibrelor, care au devenit fragile, rigide și

casante. Pe baza spectrelor de difracție cu raze X (EDX) s-a evaluat compoziția elementală, în procente gravimetrice, a celor trei probe, redată în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1. Compoziția elementală (procente gravimetrice) determinată EDX

Proba	Na	K	Mg	Ca	Al	Si	C	O	P	S	Cl
HS	3,521	0,414	0,466	0,956	0,752	0,650	33,209	57,080		0,452	2,503
HLT	0,740	0,530	1,244	1,521	2,390	2,594	28,638	60,139	0,312	1,548	0,343
HLTM			0,865	0,629	1,597	1,183	32,204	62,568		0,954	

Compoziția elementală a probei HS, luată ca etalon, corespunde în primul rând materiilor prime folosite în rețetele de fabricare ale hârtiei și celor provenite din procesele și operațiile tehnologice, dar și din contaminare sau în urma îmbătrânirii naturale. În schimb, la proba cu depuneri de lipide tegumentare, pe lângă compoziția probei HS, aceasta s-a îmbogățit și cu compoziția lipidelor depuse dar și cu cea a murdăriei transferate de pe degete și din atmosferă (praf, smog, cețuri, etc.), care s-au ancrasat în timp.

Din analiza spectrelor de difracție cu raze X (EDX), se desprind o serie de date, legate de prezența unor substanțe, legate de tehnologiile de fabricare a suportului grafic, a celor care au apărut urmare îmbătrânirii naturale, în timp, sau a celor determinate de stratul de lipide tegumentare depuse. Este explicat rolul lipidelor în diminuarea cantității de sodiu și clor provenite din tratamentele aplicate pastelor celulozice în vederea delignificării, creșterea importanță la Mg, Ca, Al, Si și S și dimunire a concentrațiilor pentru toate elementele, exceptând carbonul și oxigenul a căror concentrații cresc, și dispariția unor elemente precum elementele sodiul, potasiul și clorul, datorită proceselor enzimatice și disoluțiilor, urmate de difuzii, în cazul probei cu lipide tegumentare în care s-a instalat atacul fungic.

Tot din analiza compoziției elementale, rezultă că au fost utilizate materialele de umplutură într-un amestec de: *carbonat de calciu* (CaCO_3), *talc* ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) și *caolin* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), iar înclieirea realizată cu colofoniu și alaun [$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

Pentru a pune în evidență efectul lipidelor tegumentare asupra suportului celulozic al documentelor, dar și din saliva utilizată la umezirea degetelor, inclusiv a atacului biotic instalat, cele trei probe au fost analizate comparativ, prin suprapunerea spectrelor în infraroșu μ -FTIR, redade în figura 7.5. Spectrele individuale μ -FTIR a celor trei probe sunt redade în Anexa IV.

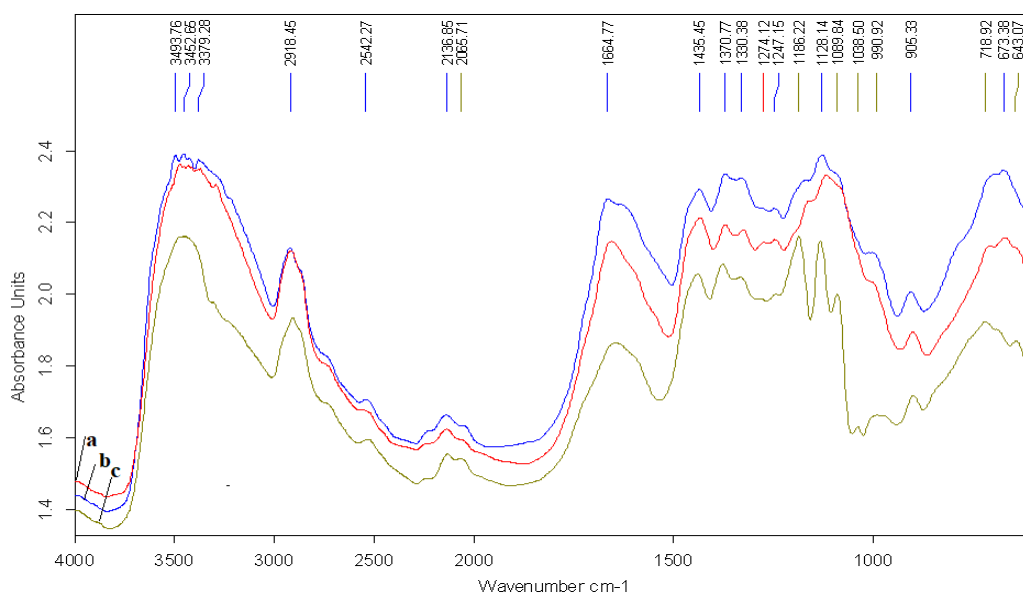


Fig. 7.5. Spectre FTIR ale probelor de suport celulozic:
a. (HLT); b. (HLTM); c. (HS)

Spectrele IR, au fost înregistrate în reflexie, în domeniul $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, cu rezoluție de 4 cm^{-1} . Interpretarea spectrului IR s-a făcut mai întâi prin identificarea grupărilor funcționale pe baza vibrațiilor de valență (ν) (regiunea $4000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ în care peak-urile sunt caracteristice unor tipuri de legături specifice) și apoi confirmarea acestora prin peak-urile specifice, ale vibrațiilor de deformare (δ) (zona de deformare sau a amprentelor $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, în care peak-urile se datorează deformării structurilor moleculare interne și externe, simetrice și antisimetrice). Domeniul $1430\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ prezintă complexitatea cea mai mare [Kruer-Zerhusen et al., 2017].

Pe baza vibrațiilor de deformare ale grupei -CH de la $1374,86$ și de la $2907,79\text{ cm}^{-1}$ s-a evaluat *indicele de cristalinitate* (I_C), apoi folosind raportul dintre banda de la $1439,90\text{ cm}^{-1}$ și banda hidrogenului legat de la $900,99\text{ cm}^{-1}$ s-a obținut *tăria legăturilor de hidrogen* [Baccaro et al., 2010; Poletto et al., 2014, 2016, 20].

Aceste caracteristici și altele legate de împachetare, pentru proba HS, sunt calculate prin raportul unor benzi de absorbție:

$$\text{Gradul/indicele de cristalinitate } I_C = A_{1374,86}/A_{2907,79} = 0,47\%$$

$$\text{Gradul de ordonare laterală } G_{OL} = A_{1439,90}/A_{900,99} = \sim 1,59$$

$$\text{Intensitatea legăturilor de hidrogen } I_H = A_{3453,93}/A_{1330,33} = 2,6;$$

Valoarea energiei legăturilor de hidrogen se calculează după relația:

$$E_{\text{leg,H}} = 1/1,6 \times 10^{-2} \text{ kcal}^{-1} \times [(v_0 - v_P)/v_0]$$

unde, v_0 este frecvența standard a grupelor (-OH) libere, ce are valoarea de 3650 cm^{-1} , iar v_P este frecvența probei, în cazul de față a probei HS ($3453,93\text{ cm}^{-1}$).

Valoarea energiei legăturilor de hidrogen $E_{legH} = 3,36 \text{ kcal}$.

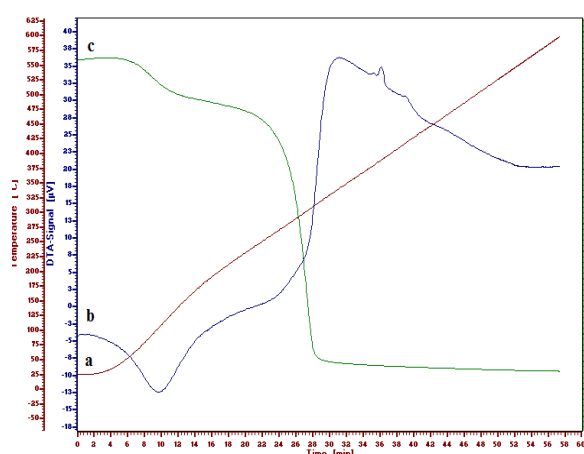
În tabelul 7.2. sunt prezentate valorile *indicii de cristalinitate* (I_c), *gradului de ordonare laterală* (G_{OL}), a *intensității legăturilor de hidrogen* (I_{legH}) și *energia legăturilor de hidrogen* (E_{legH}), caracteristice celor trei probe, iar valorile peak-urilor pentru fiecare probă, luate în calcul, se regăsesc și în spectrele FTIR, redată în Anexa IV.

Tabelul 7.2. Calculul gradului de cristalinitate și de ordonare laterală, alături de intensitatea și energia legăturilor de hidrogen, din spectrele FTIR a celor trei probe

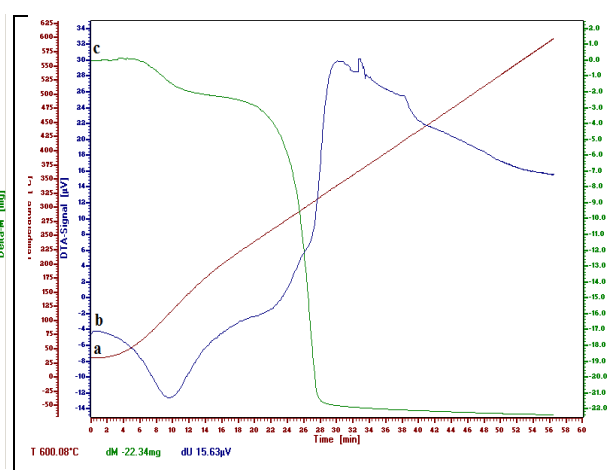
Proba	Gradul sau indicele de cristalinitate (I_c)	Gradul de ordonare laterală (G_{OL})	Intensitatea legăturilor de hidrogen (I_{legH})	Energia legăturilor de hidrogen (E_{legH} , kcal)
HS	$A_{1374,86}/A_{2907,79} = 0,47\%$	$A_{1439,90}/A_{900,99} = 1,58$	$A_{3453,93}/A_{1330,33} = 2,6$	3,36
HLT	$A_{1370,77}/A_{2918,45} = 0,47\%$	$A_{1435,45}/A_{905,33} = 1,59$	$A_{3493,76}/A_{1330,38} = 2,6$	3,38
HLTM	$A_{1370,77}/A_{2918,45} = 0,47\%$	$A_{1435,45}/A_{905,33,50} = ,59$	$A_{3452,66}/A_{1338,38} = 2,6$	2,68

Conform datelor din tabelul 7.2 se poate concluziona că toate probele au energia legăturilor de hidrogen foarte mică iar cea afectată de atacul fungic, cu mult redusă față de valorile celorlalte două, iar gradul de ordonare laterală este mai mic în cazul probei necontaminate cu lipide. Toate acestea sunt puse pe seama scindării hidrolitice și îmbătrânirii naturale a hârtiei precum și pe seama scindărilor hidrolitice enzimatice prezente în cazul probei HLTM.

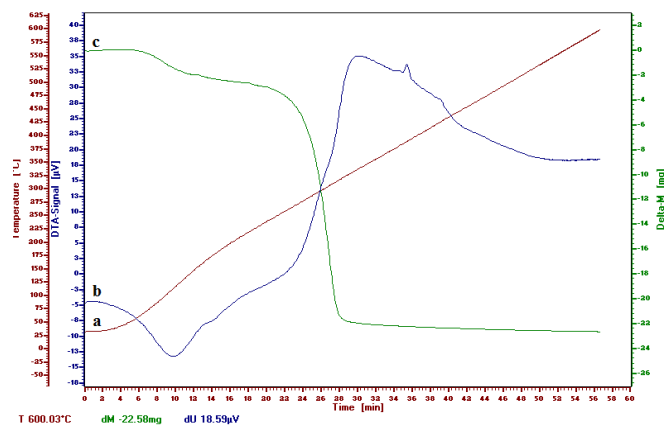
În vederea determinării unor proprietăți fizice și chimice a probelor luate în studiu, acestea au fost supuse analizei termogravimetrice. Au rezultat derivatogramele TG/DTG/DTA, redată în figura 7.6, care au fost analizate pe trei etape de descompunere (: 20 – 150°C; 150 – 320°C și 320 – 600°C).



Derivatograma probei HS



Derivatograma probei HLT



Derivatograma probei HLT

Fig. 7.6. Derivatogramele celor trei probe:

a – curba temperaturii; b – curba DTG; c – curba TG sau pierderii de masă Δm , %

Au fost determinate temperaturile caracteristice a celor trei etape de descompunere termică, ce sunt redată în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3. Temperaturile caracteristice și pierderea de masă pentru diversele etape de descompunere a probelor HS, HTL și HTLM

Proba codul	Etapa 1 20 - 150°C				Etapa 2 150-320°C				Etapa 3 320-600°C			
	T_i	T_{max}	T_{fin}	$\Delta m(\%)$	T_i	T_{max}	T_{fin}	$\Delta m(\%)$	T_i	T_{max}	T_{fin}	$\Delta m(\%)$
HS	24	50	150	4.40	200	275	320	35.58	320	450	600	98.94
HLT	35	60	150	8.11	200	280	320	36.94	320	440	600	99.1
HTLM	33	60	150	9.72	200	285	320	38.94	320	440	600	100.00

Rezultatele descompunerii termice ale componentelor celor trei probe, eșalonate pe diverse niveluri de temperatura, se pot înscrie în următoarele serii caracteristice: 150° C: HTLM < HTL < HS; 320° C: HTLM < HS < HTL; 320-600° C: HS < HTL < HTLM, iar cantitatea de cenușă formează seria: HTLM < HS < HTL.

Rezultate comparabile s-au obținut în ceea ce privește cele trei temperaturi caracteristice (T_i , T_{max} și T_f) și pierderea de masă ($\Delta m, \%$), în care s-au evidențiat clar diferențele între etalon și proba cu lipide tegumentare, respectiv cea cu lipide tegumentare și atac micotic.

Aceste studii evidențiază agresivitatea lipidelor tegumentare și a atacului micotic, iar datele obținute sunt necesare în elaborarea protocoalelor experimentale pentru intervențiile de preservare și restaurare, respectiv în luarea de măsuri urgente de folosire de către operatori/utilizatori a mănușilor și măștilor de protecție.

Capitolul VIII. Elaborarea metodologiei de prezervare preventivă și profilactică.

Monitorizarea efectelor tratamentelor de stopare a proceselor evolutive de deteriorare și de degradare are în atenție un protocol de elaborare a sistemelor de climatizare și monitorizare continuă a parametrilor fizici ai microclimatului de conservare și menținerea acestora la valorile optime necesare conservării documentelor, funcție de suportul pe care sunt realizate, respectiv a tratamentelor de dezinfecție, dezinsecție și deratizare, care fac obiectul prezervării preventive, un demers de mare importanță pentru sănătatea documentelor, și care ar limita mult celelalte demersuri, precum: prezervarea profilactică (stoparea efectelor evolutive de deteriorare și de degradare), respectiv restaurarea (refacerea prin reintegrare structurală), aplicând principiul din medicină, „e mai bine să previi decât să tratezi”, rezultatele ar fi net superioare și cu costuri reduse. Acest capitol alocă un spațiu generos și metodelor de anihilare a factorilor de risc, care periclitează starea fizică și integritatea colecțiilor de carte și de documente. Tot în cadrul acestui capitol s-a realizat un studiu de caz, legat de monitorizarea parametrilor fizici ai microclimatului unui depozit în care se păstrează documente pe suport colagenic și celulozic. În urma realizării unor grafice cu evoluția celor doi parametri fizici (T, UR%), pe ani, respectiv tabelarea valorilor maxime și minime înregistrate lunar, s-au scos în evidență o serie de neajunsuri precum: perioadele critice în care parametrii fizici se abat grav de la valorile optime de conservare a documentelor realizate pe cele două tipuri de suporturi, și care au ca efect degradarea componentelor structurale.

Tabelul 8.1. Limitele lunare ale parametrului fizic al microclimatului „umiditate relativă”

Suport colagenic- valorile optime ale parametrului fizic „Umiditate relativă”: 50-60%												
	Ian. UR%	Febr. UR%	Mart. UR%	Apr. UR%	Mai UR%	Iun. UR%	Iul. UR%	Aug. UR%	Sept. UR%	Oct. UR%	Nov. UR%	Dec. UR%
2015	40-42	40-44	42-44	44-47	45-50	57-49	50-55	55	55	50	50	50
2016	50	50	50	50	50	50-60	55-60	50-58	48-54	52	52-60	50-57
2017	50	42-50	48-50	50	50	50-52	50	50	50-51	50-57	50-58	58
2018	57-58	57	50-55	50	50	50-58	58-70	70-55	55-60	58-60	60	50-60
2019	50-55	50	50	50	50-60	60-68	58-60	57-60	48-60	59-60	48-60	47-48
2020	42	42-40	35-41	36-30	44-50	50-62						
	Valori ale UR mai mici decât cele optime → deshidratarea											
	Valorile intermediare între cele normale și cele neacceptate											
	Valori ale UR care favorizează hidratarea și instalarea atacului biologic											
	Valori cuprinse în intervalul optim											

Tabelul 8.2. Limitele lunare ale parametrului fizic al microclimatului „temperatură”

Suport colagenic - valorile optime ale parametrului fizic „temperatură”: 18-22°C /15-24°C												
	Ian. T[°C]	Febr. T[°C]	Mart. T[°C]	Apr. T[°C]	Mai T[°C]	Iun. T[°C]	Iul. T[°C]	Aug. T[°C]	Sept. T[°C]	Oct. T[°C]	Nov. T[°C]	Dec. T[°C]
2015	19-20	19-20	19-20	20	20-25	25-29	25-30	30-33	30-21	19-18	18-17	15-14
2016	15-14	16-17	17-18	19-20	20	20-30	26-30	32-29	29-20	19-17	19-15	17-13
2017	15-20	19-14	18-19	18-19	19-20	24-30	31-34	30-32	27-30	26-18	18-17	17-12
2018	9-14	14-19	16-19	18-20	20-24	24-30	29-30	29-30	29-19	19-20	20-11	11-14
2019	12-13	12-16	16-19	18	19-20	20-29	24-30	26-30	28-19	19-20	21-23	20
2020	20	19-20	20	19-20	19	19-25						
	Valori ale temperaturii sub cele optime											
	Valorile intermediare între cele normale și cele neacceptate											
	Valori ale temperaturii cu mult depășite pe cele optime→declanșează reacții chimice prin energia de activare termică											
	Valori cuprinse în intervalul optim											

Tabelul 8.3. Limitele lunare ale parametrului fizic al microclimatului „umiditate relativă”

Suport celulozic - valorile optime ale parametrului fizic „Umiditate relativă” - 50-60%												
	Ian. UR%	Febr. UR%	Mart. UR%	Apr. UR%	Mai UR%	Iun. UR%	Iul. UR%	Aug. UR%	Sept. UR%	Oct. UR%	Nov. UR%	Dec. UR%
2015	40-42	40-44	42-44	44-47	45-50	57-49	50-55	55	55	50	50	50
2016	50	50	50	50	50	50-60	55-60	50-58	48-54	52	52-60	50-57
2017	50	42-50	48-50	50	50	50-52	50	50	50-51	50-57	50-58	58
2018	57-58	57	50-55	50	50	50-58	58-70	70-55	55-60	58-60	60	50-60
2019	50-55	50	50	50	50-60	60-68	58-60	57-60	48-60	59-60	48-60	47-48
2020	42	42-40	40									
	Valori cu mult mai mari decât cele normale→hidratarea + risc de atac biologic											
	Valori intermediare între cele normale și cele neacceptate											
	Valori mai mici decât cele normale→deshidratarea											
	Valori cuprinse în intervalul optim											

Tabelul 8.4. Limitele lunare ale parametrului fizic al microclimatului „temperatură”

Suport celulozic - valorile optime ale parametrului fizic „Temperatură”: 16-18 °C – cu 4°C mai reduse decât în sala de studiu (lectură), respectiv 15-24°C												
	Ian. T[°C]	Febr. T	Mart. T[°C]	Apr. T[°C]	Mai T[°C]	Iun. T[°C]	Iul. T[°C]	Aug. T[°C]	Sept. T[°C]	Oct. T[°C]	Nov. T[°C]	Dec. T[°C]
2015	19-20	19-20	19-20	20	20-25	25-29	25-30	30-33	30-21	19-18	18-17	15-14
2016	15-14	16-17	17-18	19-20	20	20-30	26-30	32-29	29-20	19-17	19-15	17-13
2017	15-20	19-14	18-19	18-19	19-20	24-30	31-34	30-32	27-30	26-18	18-17	17-12
2018	9-14	14-19	16-19	18-20	20-24	24-30	29-30	29-30	29-19	19-20	20-11	11-14
2019	12-13	12-16	16-19	18	19-20	20-29	24-30	26-30	28-19	19-20	21-23	20
2020	42	42-40	35-41	36-30	44-50	50-62						
	Valori cu mult mai mari decât cele normale→deshidratarea → rigiditate, fragilizare, pierderea supleței											
	Valori intermediare între cele normale și cele neacceptate											
	Valori mai mici decât cele normale											
	Valori cuprinse în intervalul optim											

Concluzii generale

Obiectivele tezei de doctorat au fost atinse printr-o serie de demersuri, precum:

- selectarea unei serii de documente reprezentative în ce privește atât starea lor de

conservare cât și tehnologiile și tehnicile de punere în operă foarte diferite, în vederea realizării unor studii comparative între acestea;

- realizarea unei serii de protocoale eficiente de investigare tehnico-științifică prin utilizarea unor metode moderne cu tehnici instrumentale de cercetare a caracteristicilor de suprafață și de interior care să permită rezolvarea obiectivelor expertizelor de specialitate, în vederea evaluării stării de conservare, a unor caracteristici arheometrice, morfo-structurale, ș.a.;
- identificarea naturii și provenienței materialelor structurale ale documentelor, dar și a etapelor, proceselor și operațiilor folosite în tehnologiile de punere în operă și tehnicile artistice utilizate;
- realizarea diferențierii între *permanența* (capacitatea unui material de a rezista în timp, în condiții protejate, fără a-și schimba în mod semnificativ structura chimică) și *durabilitatea* (rezistența la utilizare în condiții normale) unor documente de mare valoare patrimonială, prin studiul stării de conservare și al comportării unor materiale structurale sub acțiunea factorilor și agenților din mediul de păstrare, de documentare sau de etalare;
- demonstrarea faptului că factorul antropic poate influența negativ starea de conservare a documentelor printr-o serie de practici neconforme de utilizare a acestora.
- prelucrarea grafică și tabelară a datelor rezultate din monitorizarea parametrilor fizici ai microclimatului de păstrare a documentelor cu suport colagenic și celulozic, pe parcursul a cinci ani, și elaborarea unor protocoale în vederea realizării prezervării preventive și profilactice, cu scopul de a stopa efectele evolutive a mecanismelor de deteriorare și degradare a documentelor.

Bibliografie selectivă:

- [1] Baccaro, S.; Carewska, M.; Casieri, C.; Cemmi, A.; Lepore, A., (2013), *Structure modifications and interaction with moisture in γ -irradiated pure cellulose by thermal analysis and infrared spectroscopy*, **Polymer Degradation and Stability** **98**(10), pp. 2005-2010;
- [2] Barrett, T.; Mosier, C., (1994), *The role of gelatin in paper permanence II*, **The Book and Paper Group annul**, **13**;
- [3] Barrow, W.J., (1959), *Deterioration of Book Stock, Causes and Remedies*, Ed. Peter Peregrinus Ltd., London;
- [4] Boyatzis, S.C.; Velivasaki, G.; Malea, E., (2016), *A study of the deterioration of aged parchment marked with laboratory iron gall inks using FTIR-ATR spectroscopy and micro hot table*, **Heritage Scienci** **4** (13), pp. 2–17, <https://doi.org/10.1186/s40494-016-0083-4>

- [5] Dupont, A.L., (2003), *Gelatine sizing of paper and its impact on the degradation of cellulose during aging*, **PhD thesis**, University of Amsterdam, Amsterdam;
- [6] Haines, J., (1995), **Thermal methods of Analysis. Principles, Applications and Problems**, Blakie Academic & Professional, London;
- [7] Joseph, E.M.M., (2009), *Application of FTIR Microscopy to Cultural Heritage Materials*, **Tesi di Dottorato**, Ricerca Alma Mater Studiorum-Universita di Bologna;
- [8] Kruer-Zerhusen, N.; Cantero-Tubilla, B.; Wilson, D.B., (2017), *Characterization of cellulose crystallinity after enzymatic treatment using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*, **Cellulose**, DOI 10.1007/s10570-017-1542-0;
- [9] Larsen, R.M.; Poulsen, D.V.; Vest, M.; Jensen, A.L., (2002), **Amino Acid Analysis of New and Historical Parchments. Microanalysis of Parchment**, Archetype Publications, London;
- [10] Oprea, F., (2006), **Biologie pentru conservarea și restaurarea patrimoniului cultural**, Ed. Maiko, București;
- [11] Oprea, F., (2010), **Etiopatogenia operei de artă și a materialelor structurale**, Ed. OSIM, București;
- [12] Oprea, F., (2012), **Biodeteriorarea operelor de artă și a materialelor structurale**, Ed. OSIM, București;
- [13] Sandu, I.; Sandu, I.C.A., (1998), **Chimia conservării și restaurării cărților vechi, Vol. I, Chimismul proceselor și studiul materialelor**, Ed. Universității „Al. I. Cuza”, Iași;
- [14] Sandu, I.C.A.; Sandu, I.; Popoiu, P.; van Saanen, A.D., (2001), **Aspecte metodologice privind conservarea științifică a patrimoniului cultural**, Ed. Corson, Iași;
- [15] Sandu, I., (2008), **Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural**, vol. II, Ed. Universității „Al. I. Cuza”, Iași;
- [16] Sandu, I.C.A.; Spiridon, P.; Sandu, I., (2016), *Current Studies and Approaches in the Field of Cultural Heritage Conservation Science, Harmonizing the Terminology in an Interdisciplinary Context*, **International Journal of Conservation Science**, 7(3), pp. 591-606;
- [17] Strič, M.; Kolar, J., (2005), **Ageing and stabilisation of paper**, National and University Library, Ljubljana;
- [18] Watson, A.J., (1997), **Chemical Degradation of Cellulosic Materials**, The Institute for the Conservation of Cultural Materials, Sydney;

ACTIVITATEA ȘTIINȚIFICĂ ÎN PERIOADA STUDIILOR DOCTORALE (2016-2020) ***Lucrări științifice care susțin teza de doctorat:***

Rezultatele originale obținute în urma cercetărilor desfășurate în cadrul acestei teze de doctorat au fost publicate în reviste naționale și internaționale, sau prezentate sub formă de comunicări orale sau postere la diferite manifestări științifice.

Lucrari publicate in extenso in Jurnale ISI (2 trimise spre publicare)

Lucrari publicate in extenso in volume BDI (7)

1. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, O. FLORESCU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Aciditatea suportului celulozic al documentelor vechi*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 12th edition, 21 May 2020, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2020, pp. 32-55.
2. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, O. FLORESCU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Celuloza din lemn, principalul component al suportului documentelor de arhivă, muzee și biblioteci*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 12th edition, 21 May 2020, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2020, pp. 56-70.
3. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, O. FLORESCU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Cercetări actuale privind investigarea, prezervarea și restaurarea patrimoniului arhivistic*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 12th edition, 21 May 2020, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2020, pp. 71-94.
4. O. FLORESCU, M. NĂNESCU, **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, V. VASILACHE, I. SANDU, *Patrimoniul tehnic ieșean – aducțiuni vechi de apă*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 12th edition, 21 May 2020, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2020, pp. 132-147.
5. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, V. VASILACHE, I. SANDU, *Biodegradarea documentelor de arhivă cu suport celulozic*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 11th edition, 16 May 2019, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu, I.C. Negru and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2019, pp. 31-46.
6. **M. HAULICĂ (HAULICĂ)**, V. VASILACHE, I.G. SANDU, *Date din documente de arhivă și consemnări despre Biserica de piatră din Câmpeni – Bacău*, **EUROINVENT -**

INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context, 11th edition, 16 May 2019, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu, I.C. Negru and A.S. Ciornei), Ed. PIM, 2019, pp. 91-124.

7. **M. BOUTIUC (HAULICA)**, P.-O. TANASA, I.-C. NEGRU, V. VASILACHE, I. SANDU. *Rolul Arhivelor în păstrarea și conservarea documentelor*, **Microsoft Word-VOLUM-CUCUTENI 5000-Iasi-Oct_2017.doc**, pp. 176-187.

Lucrari publicate in Book Abstracts sau comunicate (11)

1. **M. BOUTIUC (HAULICA)**, O. FLORESCU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Current research on investigation, preservation and restoration of archival heritage*, **Book Abstracts - IasiCHEM 2019, Faculty of Chemistry Conference**, (Alexandru Ioan Cuza University, 31st October - 01st November 2019 Iasi, Romania, Poster PI-04), 2019, p. 19.

2. O. FLORESCU, **M. BOUTIUC (HAULICA)**, V. VASILACHE, I. SANDU, *Promoting the “Poni – Cernatescu” Museum by organizing museum pedagogy workshops*, **Book Abstracts - IasiCHEM 2019, Faculty of Chemistry Conference**, (Alexandru Ioan Cuza University, 31st October - 01st November 2019 Iasi, Romania, Poster PI-09), 2019, p. 22.

3. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, C.T. IURCOVSCHI, I. SANDU, V. VASILACHE, *Degradation and deterioration of the parchment used as support for old documents from archives*, **Book of Abstracts UgalMat 2018, 8 th International Conference on Material Science & Engineering**, October 11-13, 2018, Dunarea de Jos University of Galati, OP 1, p. 26.

4. **M. BOUTIUC (HAULICĂ)**, I. SANDU, V. VASILACHE, *Study archaeometric characteristics of some ancient scrolls heritage*, **Book of Abstracts UgalMat 2018, 8 th International Conference on Material Science & Engineering**, October 11-13, 2018, Dunarea de Jos University of Galati, OP 2, p. 26.

5. **M. BOUTIUC (HAULICA)**, P.O. TANASA, M. PADURARU, D. POTOLINCA, V. VASILACHE, I. SANDU, *The evolution of conservation of old documents from archives. case-studies*, **The Fourth International Conference New Trends in Environmental and Materials Engineering (TEME)** 25-27 October 2017, Galati, Romania, Poster Session, 28.10.2017, P68, **Book Abstracts**, GUP Galati University Publishing Press, 2017, p. 90.

6. O. FLORESCU, M. BOUTIUC (HAULICA), V. VASILACHE, I. SANDU, *A Case-Study Regarding the Evolution of Conservation State of Some Artefacts Made of Organic Matter From the Poni-Cernatescu Museum*, **The Fourth International Conference New Trends in Environmental and Materials Engineering (TEME)** 25-27 October 2017, Galati, Romania, Poster Session, 28.10.2017, P69, **Book Abstracts**, GUP Galati University Publishing Press, 2017, p. 90.
7. N. AI-SHARAIRI, V. VASILACHE, M. BOUTIUC, K. EARAR, I. SANDU, *Deterioration And Degradation of Ancient Textiles Under tThe Influence of Environmental and Anthropogenic Factors*, **The Fourth International Conference New Trends in Environmental and Materials Engineering (TEME)** 25-27 October 2017, Galati, ROMANIA, Poster Session, 28.10.2017, P70, **Book Abstracts**, GUP Galati University Publishing Press, 2017, p. 92.
8. M. BOUTIUC (HAULICA), P.-O. TANASA, I.-C. NEGRU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Rolul Arhivelor în păstrarea și conservarea documentelor*, **Al XII-lea Simpozion International CUCUTENI 5000 REDIVIVUS. Stiinte exacte si mai putin exacte**, (Universitatea Tehnica Gheorhe Asachi Iasi, 19-21.09. 2017, Iasi, Comunicare in plen, 19.09.2017, ora 16.45-18.00, p. 7.
9. M. BOUTIUC (HAULICA), O. FLORESCU, V. VASILACHE, I. SANDU, *Current research on investigation, preservation and restoration of archival heritage*, **Book Abstracts - IasiCHEM 2019, Faculty of Chemistry Conference**, (Alexandru Ioan Cuza University, 31st October - 01st November 2019 Iasi, Romania, Poster PI-04), 2019, p. 19.
10. O. FLORESCU, M. BOUTIUC (HAULICA), V. VASILACHE, I. SANDU, *Promoting the “Poni – Cernatescu” Museum by organizing museum pedagogy workshops*, **Book Abstracts - IasiCHEM 2019, Faculty of Chemistry Conference**, (Alexandru Ioan Cuza University, 31st October - 01st November 2019 Iasi, Romania, Poster PI-09), 2019, p. 22.
11. D. POTOLINCA, I.C. NEGRU, M. PADURARU, O.P. TANASA, M. HAULICA, V. VASILACHE, I. SANDU, *Physico-chemical methods research of the old documents recovered in border crossing*, **“Alexandru Ioan Cuza” University Days, Faculty of Chemistry Conference**, 27 – 28 October 2016, Iasi, Book Abstract, 2016, P25, p. 10.