Studiul spectral complex al hârtiei istorice conservate cu nanoparticule

Sanda Maria Doncea [1, 2] , Rodica Mariana Ion [1, 2]

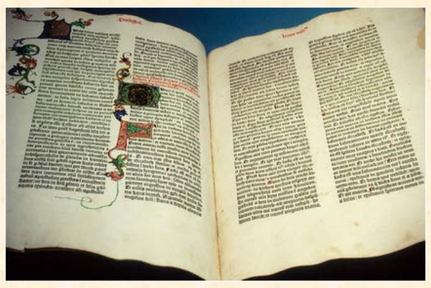
1) INCDCP-ICECHIM Bucureşti 2) Universitatea «Valahia» Târgovişte

Criteriile după care se stabileşte tratamentul de conservare a hârtiei document presupun o compatibilitate cât mai bună între obiectul conservat şi substanţa de conservare şi intervenţia minim invazivă.

Toate aceste cerinţe de conservare şi-au găsit în ultimii ani rezolvarea prin utilizarea nanomaterialelor. Particulele nanometrice, sub formă de dispersii neapoase, sunt utilizate şi pentru conservarea hârtiei îmbătrânite. Este bine ştiut ca îmbătrânirea hârtiei are ca efect global scurtarea lanţului de celuloză, însă acest proces poate fi încetinit considerabil printr-un tratament de dezacidifiere. Ca agenţi de dezacidifiere s-au folosit nanoparticule de hidroxizi de magneziu şi de calciu, $Mg(OH)_2$ şi $Ca(OH)_2$, care însă prezintă inconvenientul trecerii pH-ului hârtiei tratate în domeniul alcalin, 8,5-9,5 [1].

Pentru înlăturarea acestui inconvenient se pot folosi nanoparticule de hidroxiapatita, HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, a căror structură este identică cu a fosfaţilor care se găsesc în hârtie [2,3].

Această lucrare abordează un studiu de caz referitor la tratamentul conservativ al unei cărţi-document (fără valoare de patrimoniu) prin utilizarea HAp, aplicată prin spray-ere pe suportul papetar. Pentru caracterizarea analitică a nanomaterialelor sintetizate au fost utilizate tehnicile FTIR (identificarea PO_4^{3-}, OH^-), DLS (stabilirea dimensiunilor nanoparticulelor, care variază între 30 şi 70 nm) şi XRD (pentru confirmarea dimensiunilor cristalelor). Compatibilitatea perfectă între nanoparticule şi suportul papetar a fost stabilită folosind tehnica AFM pentru distribuţia de dimensiune de particulă, pentru topologia si morfologia nanoparticulelor sintetizate în dispersii hidroalcoolice pe bază de izo-propanol.



PRINCIPII DE CONSERVARE

Câteva principii simple care se aplică în restaurare, pentru a obţine rezultate bune, sunt:

- **tratamentul trebuie să fie reversibil, astfel încât să se poată ajunge oricând la statusul original al operei de artă**
- **toate substanţele chimice aplicate trebuie să asigure maximum de durabilitate şi să fie chimic inerte**
- **substanţele chimice aplicate trebuie să stopeze procesul de degradare fără să altereze compoziţia chimică a operei de artă şi proprietăţile sale fizico-chimico-mecanice.**

Maniera de abordare este similia similibus curantur şi acest concept este sinonim cu reversibilitatea şi compatibilitatea [6, 7].

Particulele alcaline nanometrice, folosite ca dispersii neapoase, au fost propuse în acest studiu pentru eficienţa lor în conservarea materialelor pe bază de celuloză. Aceste materiale se degradează în procesul de cataliză acidă, care duce la distrugerea polimerului celulozic.

Acest proces poate fi oprit sau încetinit considerabil printr-un tratament de dezacidifiere. Agenţi excelenţi de dezacidifiere sunt $Mg(OH)_2$ şi $Ca(OH)_2$ pentru că ei asigură o foarte bună compatibilitate fizico-chimică cu suportul şi după transformarea lor în carbonaţi, ei lucrează ca rezervoare alcaline fără să producă niciun efect secundar nedorit [8-12].

Nanoparticulele dispersate în alcooli pot fi aplicate pe hârtie prin spreiere, prin impregnare sau prin imersare. Această metodă produce hidroxizi in situ şi necesită dispersanţi pentru a stabiliza sistemul

Dispersiile hidroalcoolice de nanoparticule au un mare avantaj în procesul de dezacidifiere datorită tensiunii lor superficiale joase, comparativ cu sistemele apoase şi asigură o penetrare mai rapidă şi omogenă în matricea hârtiei.

APARATURĂ ŞI METODE ANALITICE

pH-metru 691 Methrom folosit pentru măsurarea pH-ului hârtiei prin procedeul de extracţie la rece, în concordanţă cu standardul TAPPI T 509, care necesită o cantitate mare de probă, fapt pentru care s-a folosit standardul modificat şi anume TAPPI T 404, conform datelor descrise de literatura de specialtate [4,5].

Spectrometru Perkin Elmer SPECTRUM GX, Perkin Elmer, cu detector TDS (sulfat de triglicină deuterat) cu beamsplitter de KBr, cu rezoluţia de 4 cm^{-1} , cu 32 de scanări, operând atât în transmisie cât şi cu dispozitiv ATR (reflexie total atenuată).

Difractometru DRON 2, operând în domeniul de la 3º 2θ la 70º 2θ , folosindu-se radiaţia caracteristică Cu-Kα a cuprului la lungimea de undă λ = 0,15405945 nm, la o viteză de scanare de 0,030º 2θ/min, la o tensiune de 40 kV şi o intensitate de 30 mA.

Dimensiunile de particule şi distribuţia de mărimi de particule s-au analizat prin tehnica difuziei dinamice a luminii laser (DLS). Sistemul de măsurare a dimensiunii de particulă s-a realizat cu un instrument Zetasizer Nano, Malvern Instruments, prevăzut cu un computer cu soft Zetasizer care poate măsura dimensiunile particulelor. Relatia dintre marimea unei particule si viteza sa datorata miscarii Browniene este data de ecuatia Stokes-Einstein.

Microscop de forţă atomică (AFM) Agilent 5500 cu sistem SPM, operând în modul contact. Toate măsurătorile AFM (256 linii/probă x 256 linii) au fost determinate prin scanarea suprafeţei cu o viteză de 0,8-1,2 linii pe secundă, la temperatura camerei.

PARTE EXPERIMENTALĂ

Sinteza nanoparticulelor de $Ca(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$ a fost făcută în mediu heterogen şi s-au folosit ca reactanţi CaO şi MgO.

Pe plan mondial conservarea cu hidroxizi alcalini s-a mai realizat, deşi nu în maniera aceasta de sinteză şi de tratare. Totuşi, pH-ul suspensiilor hidroalcoolice de hidroxizi de Ca şi Mg este relativ mare: 9,5-10,5, acest lucru conducând la creşterea valorii pH-ului hârtiei la aproximativ 8,5, Figura 1.

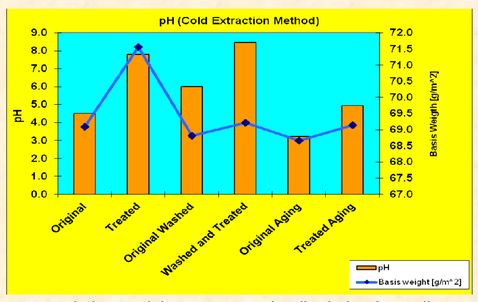


Figura 1. Variaţia pH-ului pentru toate tipurile de hartie studiate

Spectrele FTIR ale hidroxiapatitelor sintetizate, calcinate la: 800ºC pentru HAp1, notată HA1, 1000ºC pentru HAp2, notată HA2, şi 1200ºC pentru HAp3, notată HA3, au pus în evidenţă existenţa benzilor de absorbţie specifice: la 3573 – 3570 cm^{-1} un pic ascuţit corespunzător vibraţiei OH– de întindere, la 3432 cm^{-1} un pic mai larg corespunzător vibraţiei OH^- din apa de hidratare, la 1632-1629 cm^{-1} un pic corespunzător vibraţiei –OH din apa adsorbită, la 1090 cm^{-1}, 1050-1044 cm^{-1}, 961-962 cm^{-1}, 600-601 cm^{-1} şi 571 cm^{-1} picuri corespunzătoare vibraţiei grupării $–PO_4^{3-}$ şi la 632 cm^{-1} un pic corespunzător vibraţiei –OH de îndoire.

La numărul de undă 2003 cm^{-1} apare un pic splitat, multiplu, corespunzător CO_2 adsorbit din atmosferă, ca în Figurile 2, 3, 4, 5.

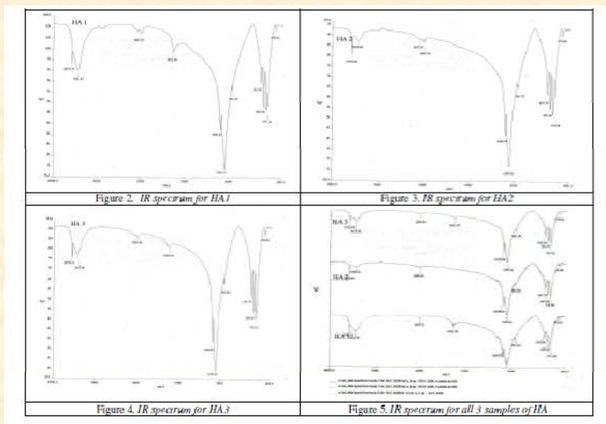


Figura 2, Spectrul FTIR al probei HA1, Figura 3, Spectrul FTIR al probei HA2, Figura 4, Spectrul FTIR al probei HA3 Figura 5, Spectrul FTIR al probelor suprapuse

Pentru fiecare din cele 3 probe de hidroxiapatită sintetizate, notate HA1, HA2 şi HA3, s-au calculat parametrii de reţea prin medierea valorii 2θ determinată din două scanări separate. Pentru determinarea lăţimii picului de difracţie, la jumătatea înălţimii lui, au fost luate în considerare liniile cu indicii hKl (200), (002), (102), (210), (310) şi (004) ca în Figurile 6, 7 şi 8.

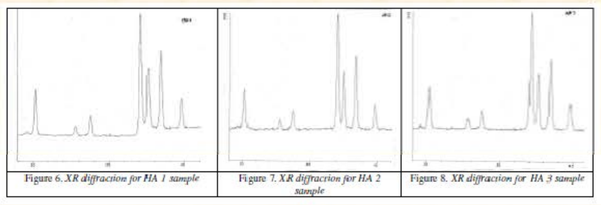


Figura 6 Difractograma de raze X a probei HA1, Figura 7 Difractograma de raze X a probei HA2 şi Figura 8 Difractograma de raze X a probei HA3

Formula lui Debye-Scherrer pentru dimensiunea de cristalit *t* se poate scrie astfel:

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad t \approx \frac{0.15405945}{0{,}002632\cos\theta_B}$$

Lungimea razei X folosită în difractometru este 0,15405945 nm şi de aici se deduce dimensiunea de cristalit:

$$t \approx \frac{0{,}15405945}{0{,}002632\cos 37^o} = 70nm$$

Pentru că nanoparticulele de HAp sintetizate să fie suficient de dispersate mecanic în soluţia hidroalcoolică, aceasta a fost ultrasonată timp de 5 minute la 35kHz. Dispersia este metastabilă timp de o oră, după care HAp se depune ca precipitat. Distribuţia dimensiunii medii a agregatelor, ca rezultat a trei determinări consecutive notate: HA-A1, HA-A2 şi HA-A3, este de 1800nm, Figura 9a.

După analiza completă a agregatelor, sistemul a aplicat un software de filtrare matematică care marchează existenţa posibilelor particule elementare în domeniul 0,6-100 nm, care au fost capturate din dispersia hidroalcoolică de HAp. În operarea single-mode distribuţia mărimii nanoparticulelor de HAp, notată HA-A, funcţie de intensitatea luminii difuze, a fost de aproximativ 40 nm, Figura 9b.

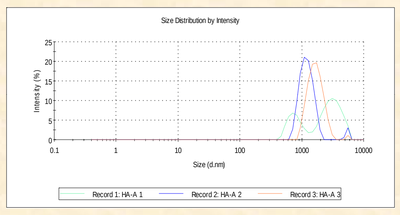


Figura 9a. Distribuţia mărimii nanoparticulelor de HAp, pentru 3 determinări

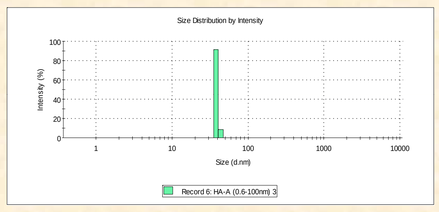


Figura 9b. Distribuţia mărimii nanoparticulelor de HAp funcţie de intensitate

Pentru a se determina distribuţia de sferulite crescute şi pentru a caracteriza materialul de HAp sintetizat, s-au analizat imaginile obţinute prin tehnica AFM, Figurile 10, 11 şi 12.

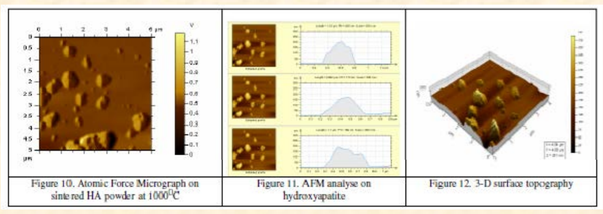
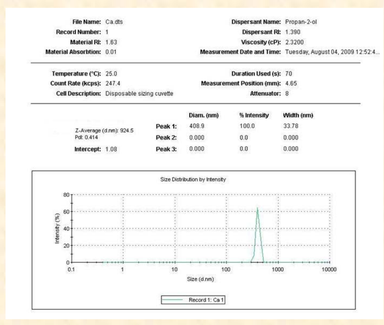
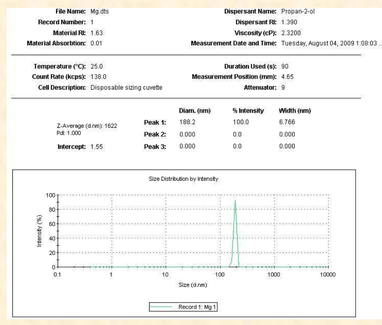


Figura 10 Imagine AFM a probei HA2, Figura 11 Imagine profil AFM a probei HA2, Figura 12 Imagine AFM 3-D a probei HA2

Dimensiunea măsurată experimental pentru nanoparticulele de $Ca(OH)_2$ dispersate în izo-propanol a fost de 408,9 nm, şi distribuţia de mărime de particule, exprimată prin distribuţie de intensitate luminoasă a fost 100%, Figura 13.

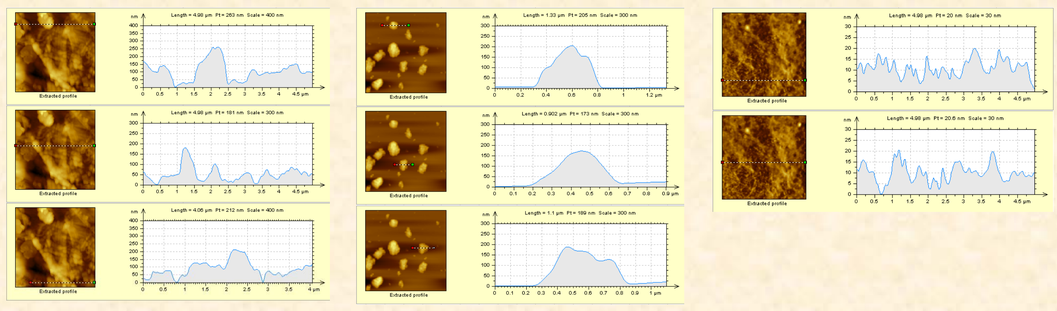
Dimensiunea măsurată experimental pentru nanoparticulele de $Mg(OH)_2$ dispersate în izo-propanol a fost de 188,2 nm, şi distribuţia de mărime de particule, exprimată prin distribuţie de intensitate luminoasă a fost 100%, Figura 14.





Comparaţie a profilului extras prin tehnica AFM între hârtia istorică netratată, suspensia de nanoparticule de hidroxiapatită şi hârtia tratată cu nanoparticule de hidroxiapatită, conform Figurii 15:

Hârtia netratată are o suprafaţă foarte rugoasă şi prezintă numeroase asperităţi şi şanţuri cu o înălţime de 200-250 nm. Prin spreierea hârtiei cu nanoparticule se observă o îmbunătăţire substanţială a rugozităţii suprafeţei până la dimensiuni de 15-20 nm.



Comparaţie prin tehnica AFM între imaginea topografică 3D a hârtiei istorice netratate, a suspensiei de nanoparticule de hidroxiapatită şi a hârtiei tratate cu nanoparticule de hidroxiapatită, conform Figurii 16:

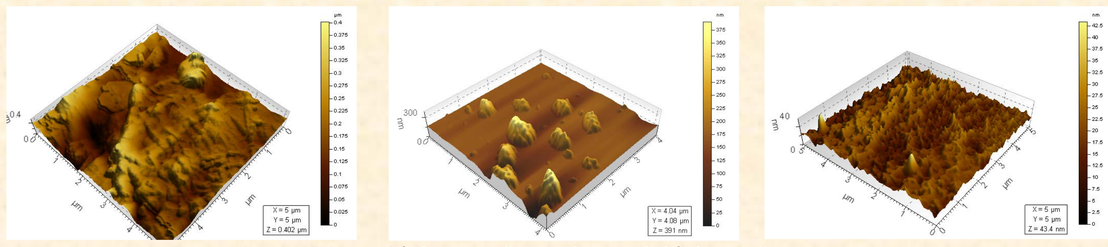


Figura 16 Imagini AFM pentru hârtie netratată, HAp şi respectiv hârtie tratată cu HAp

CONCLUZII

Dispersiile alcoolice de nanoparticule de $Ca(OH)_2$ sau $Mg(OH)_2$ au fost aplicate prin spreiere.

Aplicarea de nanoparticule de hidroxid de Ca şi de hidroxid de Mg conferă un efect de neutralizare bun şi furnizează o rezervă alcalină care protejează în continuare fibrele celulozice de îmbătrânirea accelerată.

Totuşi, pH-ul suspensiilor hidroalcoolice de hidroxizi de Ca şi Mg este relativ mare, iar pH-ul hârtiei tratate ajunge la 8,5-9,5.

Ca alternativă de tratament s-au sintetizat nanoparticule de HAp şi prin tratarea hârtiei istorice cu dispersia hidroalcoolică a acestui nanomaterial, s-au obţinut rezultate foarte bune de conservare.

Hârtia netratată are o suprafaţă foarte rugoasă şi prezintă numeroase asperităţi şi şanţuri cu o înălţime de 200-250 nm. Prin spreierea hârtiei cu nanoparticule se observă o îmbunătăţire substanţială a rugozităţii suprafeţei până la dimensiuni de 15-20 nm.

Cercetarea s-a concretizat cu depunerea unei solicitări de obţinere a unui brevet de invenţie, cu titlul: *Compoziţie şi procedeu de tratare, restaurare chimică şi dezinfecţie biologică a suprafeţei hârtiei istorice cu nanoparticule de hidroxiapatită,* având ca autori pe Rodica-Mariana ION, Sanda-Maria DONCEA.

BIBLIOGRAFIE

[1]. Doncea S.M., Ion R.M., Nuţă A., Şomoghi R., Ghiurea M. 2010. Optical Methods of Investigation for Book Paper Conservation with Nanoparticles. Proc. SPIE, 7821:78211F
[2]. R.M. Ion, S.M. Doncea, New composition based on hydroxyapatite for chemical treatment and biological desinfection for paper documents, RO A000089/2010
[3]. R.M. Ion, S.M. Doncea, Composition for paper deacidification, process to obtain it and method for its application, EPO 11464027.9 - 2124
[4] TAPPI T 404 1992
[5] Ardelean, E.; Bobu, E.; Niculescu, Gh.; Groza, C.; *Cellulose Chemistry And Technology*, 2011, *45 (1-2)*, 97.
[6] M. P. Pileni, Langmuir, 1997, 13, 3266-3276
[7] M. P. Pileni, in Handbook of Surface and Colloid Chemistry, ed. K. S. Birdi, C. R. C. Press, 1997, 495-532
[8] Sanda Maria Doncea, Rodica Mariana Ion, Radu Claudiu Fierascu, Elena Bacalum, Analiza unor compusi nanostructurati din artefactele de hartie prin tehnici spectrale FT-IR si EDXRF, Academia Romana, Bucuresti, aprilie 2009
[9] Sanda Maria Doncea, Rodica Mariana Ion, Radu Claudiu Fierascu, Irina Dumitriu, Elena Bacalum, Iron gall ink-induced damage of cellulose from historical papers. Spectroscopic analyses, International Symposium MM&T, Sunny Beach, Bulgaria, iunie 2009
[10] Y. Arai, Gypsum Lime, 1977, 146, 55
[11] Neevel, J. Phytate based treatment of ink corrosion: An updated review. In: Proceedings, Iron Gall Ink Meeting, University of Nothumbria, New Castle, U.K. 2000: 125-134
[12] Neevel, J. Phytate: A potential conservation agent for the treatment of ink corrosion caused by iron gall inks. Restaurator, 16, 1995: 143-160

A 12-a ediţie a Seminarului Naţional de Nanoştiinţă şi Nanotehnologie,
Biblioteca Academiei Române, Bucureşti

16 mai 2013