



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ**

Μελέτη και χαρακτηρισμός των παραμέτρων μικροδομής και των ιδιοτήτων του χαρτιού ως κριτήρια αποτίμησης συμβατής και επιτελεστικής συντήρησης του

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΜΑΥΡΑΝΤΩΝΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.**

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

**ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ, Επιβλέπων, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π**

ΑΘΗΝΑ 2-5-2024



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

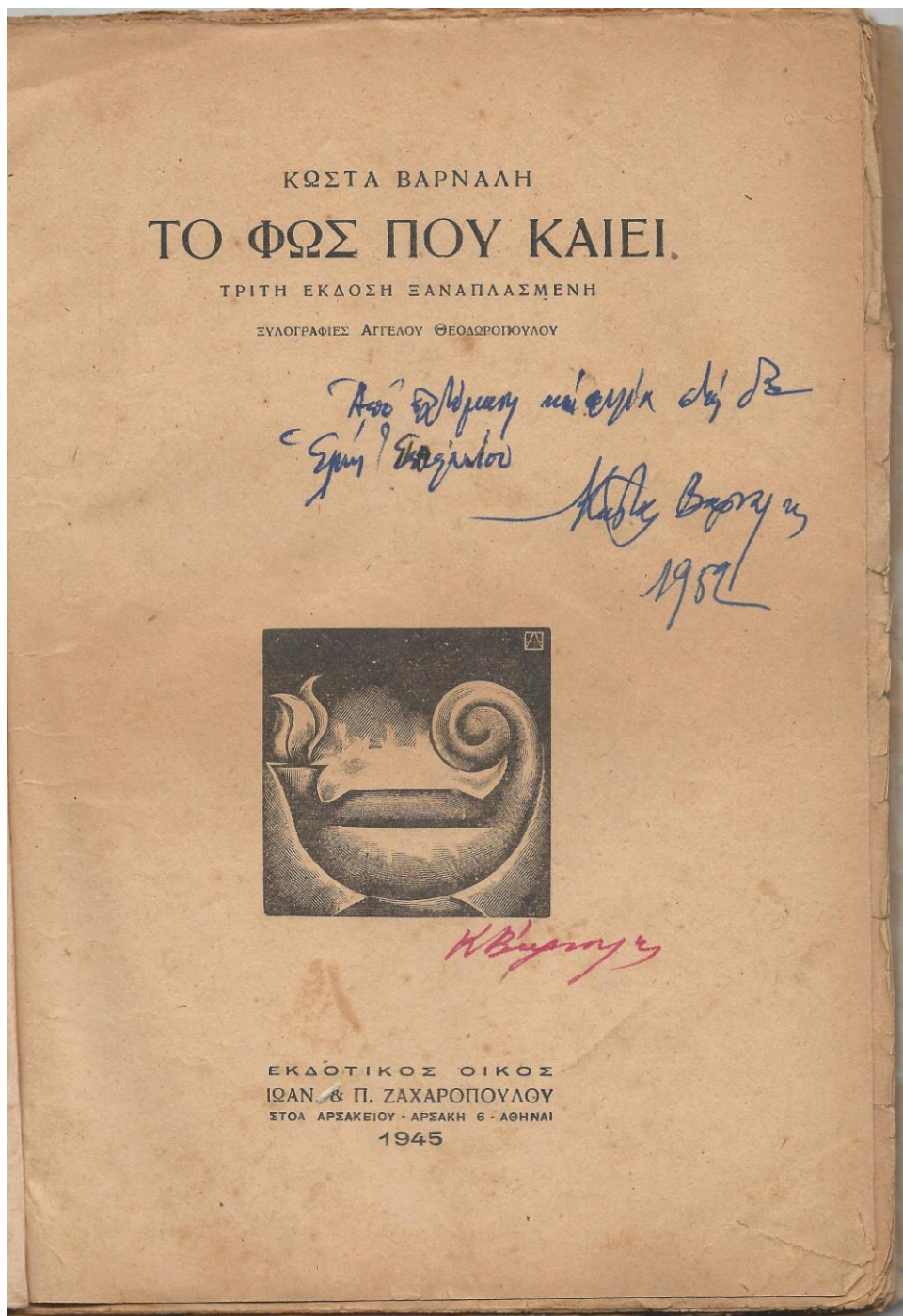
Μελέτη και χαρακτηρισμός των παραμέτρων μικροδομής και των ιδιοτήτων του χαρτιού ως κριτήρια αποτίμησης συμβατής και επιτελεστικής συντήρησης του



**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΠΑΝΑΓΙΩΤΗ ΜΑΥΡΑΝΤΩΝΗ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.**

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π., ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π, ΜΟΡΟΠΟΥΛΟΥ ΑΝΤΩΝΙΑ, Ομότιμη Καθηγήτρια Ε.Μ.Π, ΚΕΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π., ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π., ΜΠΑΚΟΛΑΣ ΑΣΤΕΡΙΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π., ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ ΜΙΡΤΙΑ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.



Εσώφυλλα-Οπισθόφυλλο : Βασιλική Κελαϊδίτη, «Αναμέτρηση», 2003 (Ρίζες, συρματοπλεγμα από Μακρόνησο και Κώστα Βάρναλη «Το φώς που καίει», 1945, υπογεγραμμένο από τον ίδιο, χαρτί, Ιδιωτική συλλογή).

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».

- Αφιερώνεται στην μητέρα μου Ουρανία Μαυραντώνη και τον Πατέρα μου Γιώργο Μαυραντώνη που με τις στερήσεις τους μπόρεσα να σπουδάσω.

ΑΘΗΝΑ 2-5-2024

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αυτή η επιστημονική εργασία βασίστηκε στην δουλειά του Εργαστηρίου Συντήρησης και Αποκατάστασης του Ιστορικού αρχείου του ΚΚΕ και ολοκληρώθηκε στη Σχολή των Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ.

Αποτυπώνει την επιστημονική δουλειά και τα αποτελέσματά της, στη συντήρηση και αποκατάσταση του Ιστορικού Αρχείου του κόμματος, στα 30 περίπου χρόνια λειτουργίας του εργαστηρίου, μετά τις καταστροφικές πλημμύρες στην Αττική τον Οκτώβρη του 1994 και είναι ουσιαστικά συνέχεια μιας έρευνας που ξεκίνησε το 1995 και συνεχίζεται μέχρι σήμερα.

Γράφτηκε για να συμβάλλει στην γνώση και την εξοικείωση του χαρτιού υλικού φορέα της πληροφορίας, μέσω της συστηματικής εξέτασης των ιδιοτήτων του και των μηχανισμών φθοράς του. Θα μπορούσε βέβαια να εξειδικευτεί και σε άλλα υλικά που έχουν να κάνουν με την χημεία της κυτταρίνης, όπως ξύλο, ύφασμα, φωτογραφία, έργα τέχνης σε χαρτί και καμβά. Δείχνει ταυτόχρονα και την αναγκαιότητα να υπάρξουν ολοκληρωμένες μελέτες συντήρησης αρχείων και βιβλιοθηκών που σήμερα αργοπεθαίνουν. Είναι πολύ δύσκολα τα πράγματα όταν πρέπει να διαχειριστείς ένα καταστροφικό συμβάν σε ένα αρχείο. Ακόμα πιο δύσκολο να πείσεις ότι αυτό που θα εφαρμοστεί κινείται στη σωστή επιστημονική κατεύθυνση. Άρα είναι πρωταρχικής σημασίας η λήψη αποφάσεων οι οποίες να είναι επιστημονικά τεκμηριωμένες και ορθές και να στηρίζονται στη διεθνή εμπειρία και τα υπάρχοντα πρότυπα. Αυτό φάνηκε στην περίπτωση της καταστροφικής πλημμύρας του 1994 στην Αθήνα κατά την οποία επλήγει το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ, πρωτόγνωρο γεγονός για τα Ελληνικά χρονικά που ωστόσο αντιμετωπίστηκε αποτελεσματικά με την βοήθεια χιλιάδων ανθρώπων(μελών, οπαδών, φίλων) και δεκάδων επιστημόνων. Σήμερα είναι απαραίτητη η συνεργασία με επιστήμονες (χημικούς, μηχανολόγους, ιστορικούς, συντηρητές, βιβλιοθηκονόμους, αρχειονόμους, βιβλιοθηκονόμους, προγραμματιστές, εργαζόμενους κλπ) προκειμένου να συνταχθεί και να εφαρμοσθεί ένα σχέδιο (συντήρησης, αποκατάστασης, διαχείρισης, ψηφιοποίησης, αξιοποίησης) το οποίο θα προβλέπει μέτρα για την ασφαλή φύλαξη αρχειακών υλικών (συνθήκες φύλαξης, μέτρα έκτακτης ανάγκης) και θα τυποποιεί καθημερινές εργασίες ρουτίνας που άμεσα ή έμμεσα επηρεάζουν την κατάσταση διατήρησής τους (δανεισμός, αναπαραγωγή, διακίνηση, φύλαξη, απόσυρση, βιβλιοδεσία, επιλογή για συντήρηση κ.λπ.). Ένα σχέδιο άμεσης κινητοποίησης σε περιπτώσεις μεγάλων καταστροφών. Η συντήρηση του αρχειακού υλικού αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας για την αποτελεσματική λειτουργία αρχείων και βιβλιοθηκών αλλά και την διατήρησή τους. Η κατανόηση και τα αίτια των μηχανισμών φθοράς βοηθά σε μεγάλο βαθμό την μακροζωία ενός αρχείου - βιβλιοθήκης. Ελπίζω και μέσα από την εργασία αυτή, στην οποία επιχειρείται η περαιτέρω εμβάθυνση της μελέτης των κριτηρίων και της μεθοδολογίας αποτίμησης τα αποτελέσματα - συμπεράσματα να συνεχίσουν να συμβάλλουν στην καλύτερη αντιμετώπιση άμεσων προβλημάτων που προκύπτουν από φυσικές καταστροφές και προβλημάτων φυσικοχημικής φύσης που καθημερινά παρουσιάζονται και χρειάζονται διερεύνηση και λύση ,σε βιβλιοθήκες, αρχεία, και μουσεία.

Ευχαριστώ όλους όσους με βοήθησαν κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας τούτης, μέσα σε μια πολύ δύσκολη περίοδο από όλες τις πλευρές. Πρώτα από όλα την ΚΕ του ΚΚΕ που με εμπιστεύτηκε όλα αυτά τα χρόνια σαν επικεφαλής για την συντήρηση - αποκατάσταση του Ιστορικού αρχείου του. Μεγάλη επιστημονική ευθύνη, πολύτιμη όλα αυτά τα χρόνια η συνεργασία και στήριξη από Πανεπιστημιακά ιδρύματα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο(ΕΜΠ), Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής (ΠΑΔΑ), Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (ΑΠΘ), Πανεπιστήμιο Πατρών, Αρχαιακά Ιδρύματα(Κρατικά Αρχεία, Εθνική Βιβλιοθήκη, Μορφωτικό Ίδρυμα Εθνικής Τράπεζας(ΜΙΕΤ- ΕΛΙΑ), Πολιτιστικό Ίδρυμα Ομίλου Πειραιώς(ΠΙΟΠ) και επιστήμονες. Σήμερα μπορούμε να πούμε ότι επιστημονικά έχουμε κάνει σωστά βήματα, τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα αυτό δείχνουν.

Τον καθηγητή Λουκά Ζουμπουλάκη για την ανάθεση της εργασίας αυτής και τους επιστημονικούς του συνεργάτες Ειρήνη Κανελλοπούλου, Dr Χημικό, Παντελίτσα Γεωργίου, Dr Χημικό Μηχανικό και την Dr Χημικό Μηχανικό, Πέτυ Τσακανίκα για την επιστημονική βοήθεια που μου πρόσφεραν. Τον Φώτη Παλούκη Dr Χημικό Μηχανικό ερευνητή του Ινστιτούτου Επιστήμης Χημικής Μηχανικής-Ίδρυμα Τεχνολογικής Έρευνας στο Πανεπιστήμιο Πατρών (ΙΕΧΜΗ/ΙΤΕ) για τις αναλύσεις με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίου ακτινών Χ (XPS). Την καθηγήτρια Μοροπούλου Αντωνία, για την άμεση ανταπόκριση της και τον πρωταγωνιστικό της ρόλο στη διάσωση του Ιστορικού αρχείου του ΚΚΕ, για την επιστημονική της βοήθεια όλα αυτά τα χρόνια. Τον καθηγητή Χαριτίδη Κώστα μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής. Τον καθηγητή Κέκο Δημήτρη, για την εξειδικευμένη του βοήθεια στην παρακολούθηση και καταπολέμηση των μυκήτων . Του καθηγητές της εξεταστικής επιτροπής Μανωλάκο Δημήτρη, Μπουρουσιάν Μιρτάτ και Μπακόλα Αστέριο. Τον ερευνητή Παναγιώτη Κάβουρα, Dr Φυσικής και τον Καραμπότσο Θανάση, από το ειδικό τεχνικό και εργαστηριακό προσωπικό στο τμήμα συντήρησης του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής (ΠΑΔΑ).

Όλο το επιστημονικό δυναμικό των εργαστηρίων του ΕΜΠ. Τους δεκάδες επιστήμονες για την συνεργασία τους και βοήθειά τους όλα αυτά τα χρόνια. Τον αείμνηστο καθηγητή μου Θεόδωρο Σκουλικίδη για την επιστημονική του στήριξη για πολλά χρόνια, τον αείμνηστο Δρ Χημικό και Γεωπόνο Καλοπίση Γιάννη για την βοήθεια του στην απολύμανση του Αρχαιακού υλικού και την συντηρήτρια καθηγήτρια στο ΠΑΔΑ σήμερα, Θάλεια Νταλούκα η οποία ουσιαστικά με βοήθησε να γνωρίσω και να αγαπήσω τη συντήρηση του χαρτιού. Σαν Χημικός Μηχανικός, είχα πάντα την επιθυμία να εμβαθύνω στο αντικείμενό μου αλλά και την αγωνία να ελέγξω τα αποτελέσματα των επεμβάσεων συντήρησης που εφαρμόζα. Τους συνεργάτες μου στο Εργαστήριο Συντήρησης και αποκατάστασης.

Την ερευνήτρια - ιστορικό Κελαϊδίτη Βασιλική που με στήριξε ουσιαστικά στην όλη προσπάθεια και δημιουργικά βόηθησε στο καλλιτεχνικό κομμάτι της εργασίας. Την εξαδέλφη μου Μυρσίνη Μανιού Ροδίτη προϊσταμένη του τμήματος συντήρησης Αρχαιοτήτων και έργων Τέχνης στο ΠΑΔΑ, σήμερα συνταξιούχο, που ουσιαστικά με παρότρυνε να κάνω την εργασία αυτή και με στήριξε. Τον ανιψιό μου Ρήγα Ροδίτη, MSc της Ανώτατης Σχολής Οικονομικών Επιστημών(ΑΣΟΕ),τον Τάσο Αντωνίου, τον Κώστα Κανδηλιώτη, Αρχειονόμο, την Κατερίνα Βλάμου, για την βοήθεια τους στη διαμόρφωση των κειμένων και την Ξενόγλωσση απόδοση στα πλαίσια των δημοσιεύσεων.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	4
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	10
SUMMARY	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ	15
1.Τα πρώτα υλικά - Ιστορία του χαρτιού.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΙΟΥ – ΠΟΛΤΟΙ.....	21
2.1. Παραγωγή του σύγχρονου χαρτιού.....	21
2.2. Σύσταση του χαρτιού	25
2.2.1. Κυτταρίνη	26
2.2.2. Ημικυτταρίνες.....	31
2.2.3. Λιγνίνη.....	32
2.2.4. Άλλα συστατικά του χαρτιού	34
2.3. Μικροδομή του χαρτιού	35
2.4.Ιδιότητες του χαρτιού	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΘΩΡΑΣ	38
3.1.Υδρόλυση της κυτταρίνης	39
3.2. Όξινη Υδρόλυση	40
3.3 Ενζυματική υδρόλυση	43
3.4 Αλκαλική Υδρόλυση - Επίδραση αλκαλίων, αλκαλικού pH.....	45
3.5. Οξειδωση.....	46
3.6. Επίδραση της Θερμότητας.....	50
3.7. Επίδραση του Φωτός και των Ιονιζουσών Ακτινοβολιών	50
3.8. Επίδραση του Νερού - Υδατοαπορρόφηση.....	52
3.9. Όξινη υδρόλυση - Επίδραση της ρυπασμένης ατμόσφαιρας	53
3.10. Χρωματικές μεταβολές	58
3.11.Αλωπεκίαση (foxing)	59

3.12. Επίδραση των ακραίων τιμών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας και των μεταβολών τους.....	60
3.13. Βιολογική Φθορά (μύκητες και βακτήρια).....	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΚΥΤΑΡΙΝΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ.....	68
4.1. Η ανάπτυξη μικροοργανισμών.....	68
4.1.1 Βιοαποικοδόμηση χαρτιού από μύκητες.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ ..	96
5.1. Χαρακτηρισμός χαρτιού με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) - μικροανάλυση (EDS)	96
5.2. Χαρακτηρισμός χαρτιού μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD).....	102
5.2.1. Αρχή της μεθόδου.....	102
5.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR).....	106
5.3.1 Ερμηνεία υπέρυθρων φασμάτων – Απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα.....	109
5.4 Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (XPS).....	111
5.4.1 Μέθοδος.....	112
5.4.2. Επιφανειακή ευαισθησία της μεθόδου.....	116
5.4.3. Στοιχειακή ανάλυση.....	117
5.4.4 Χημική μετατόπιση (chemical shift).....	118
5.4.5. Ανελαστικό υπόβαθρο (inelastic background).....	118
5.4.6. Ποσοτική ανάλυση – Εμπειρική προσέγγιση (Empirical Approach).....	118
5.5. Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM).....	120
5.6. Προσδιορισμός Υδατοδιαλυτών Χλωριόντων.....	121
5.7. Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού της Κυτταρίνης.....	122
5.8. Υπολογισμός Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance).....	122
5.9. Υπολογισμός Εφελκυστικών Ιδιοτήτων (Tensile Properties).....	122
5.10. Υπολογισμός Αντίστασης στη διάρρηξη (ρήξη) των ινών (Σκίσιμο - Tearing Resistance).....	123
5.11. Μέτρηση της Υδατοαπορρόφησης.....	123

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Η ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ	124
6.1 Προληπτική και Παρεμβατική συντήρηση.....	124
6.2. Μέθοδοι συντήρησης χαρτιού.....	129
6.2.1. Προεργασία.....	129
6.2.2. Στεγνός καθαρισμός.....	129
6.2.3. Απολύμανση	129
6.2.4. Υγρός καθαρισμός.....	130
6.2.5. Λεύκανση.....	130
6.2.6. Χημική Σταθεροποίηση - Αποξίνιση	130
6.2.7. Γενικές Προδιαγραφές Μεθόδων Αποξίνισης	131
6.2.8. Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα	131
6.2.9. Μέθοδοι Μαζικής Αποξίνισης	133
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	137
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΤΟ ΑΡΧΕΙΟΣΤΑΣΙΟ ΚΑΙ ΟΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ	137
7.1. Το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ	137
7.2.Κλιματικός έλεγχος – συνθήκες φύλαξης	141
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ – ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	150
8.1. Διαδικασία της απολύμανσης.....	150
8.2. Διαδικασία Υποκαπνισμού	151
8.3. Σχολιασμός της διαδικασίας της απολύμανσης.....	152
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΥΚΗΤΩΝ (ΜΟΥΧΛΑΣ).	155
9.1. Διαδικασία προετοιμασίας υποστρώματος κυτταρίνης για καλλιέργειες παρατήρησης - ανάπτυξης μυκήτων	156
9.2. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις στις καλλιέργειες.....	158
9.3. Συμπεράσματα από τις καλλιέργειες	159
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΤΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) - ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (EDS).....	163
10.1. Αρχή της μεθόδου – Πειραματική Διαδικασία.....	163

10.2. Πειραματική διαδικασία	168
10.3. Αποτελέσματα SEM /EDS - Συζήτηση των αποτελεσμάτων	170
10.4. Συμπεράσματα SEM/EDS.....	194
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΤΙΟΥ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD).....	197
11.1. Αρχή της μεθόδου - Πειραματική διαδικασία	197
11.2. Αποτελέσματα XRD - Συζήτηση των αποτελεσμάτων	201
11.3. Συμπεράσματα XRD.....	208
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR) ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XPS).....	211
12.1. Φυσική και τεχνητή γήρανση.....	211
12.2. Υλικά, δειγματοληψία και μέθοδοι.....	212
12.3. Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier.....	214
12.4. XPS, Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ.....	214
12.5. Χημική επεξεργασία - Αποξίνιση του χαρτιού	215
12.6. Αποκατάσταση - Στερέωση	216
12.7. Αποτελέσματα FTIR - Συζήτηση αποτελεσμάτων	216
12.8. Συμπεράσματα FTIR	217
12.8. Αποτελέσματα XPS - Συζήτηση αποτελεσμάτων	221
12.9. Συμπεράσματα XPS.....	229
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	230
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ.....	235
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	236
• ΣΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ.....	236
• ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ.....	237
ΙΣΟ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΧΕΙΑ	260
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ.....	260
ΣΕ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ – ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ	261

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η φυσική γήρανση του χαρτιού είναι μια σύνθετη διαδικασία χημικών, φυσικοχημικών, βιολογικών και μηχανικών διεργασιών που κατά κανόνα δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά λειτουργούν συνεργαστικά. Οι διεργασίες αυτές επιταχύνονται ή επιβραδύνονται από το μικροπεριβάλλον του χαρτιού (υγρασία και θερμοκρασία). Οι παράμετροι που επηρεάζουν τη γήρανση του χαρτιού μπορούν να χωριστούν γενικά σε ενδογενείς και εξωγενείς. Στόχος αυτής της εργασίας είναι να ελέγξει την αποτελεσματικότητα των μεθόδων που εφαρμόζονται και εάν υπάρχει βελτίωση στη μικροδομή και στις φυσικοχημικές ιδιότητες του χαρτιού σε δείγματα από το Ιστορικό αρχείο του Κομμουνιστικού Κόμματος Ελλάδος. Σε όλες τις μελέτες μέχρι σήμερα η τεχνητή γήρανση ήταν η κυρίαρχη μέθοδος για την αποτίμηση των μεθόδων συντήρησης. Τα αποτελέσματα της «τεχνητής γήρανσης» του χαρτιού μπορεί συχνά να είναι ανεπαρκή και να μην αντικατοπτρίζουν τα φαινόμενα που προκύπτουν κατά τη φυσική γήρανση (Zervos, 2010; Zou et al., 1996a; Brandis et al., 1997). Σε αυτή την εργασία η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των εφαρμοζόμενων μεθόδων έγινε με δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί «φυσική γήρανση». Παρόμοιες μελέτες για αρχεία δεν είναι διαθέσιμες ή είναι σπάνιες. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το αρχείο του Κομμουνιστικού Κόμματος Ελλάδας (ΚΚΕ) και με εφαρμογή «τεχνητής γήρανσης» στα δείγματα εξήχθησαν συμπεράσματα για τις μεθόδους συντήρησης.

Οι μύκητες και τα έντομα στα δείγματα έχουν καταπολεμηθεί με οξείδιο του αιθυλενίου, C_2H_4O , (T-Gas, EtO, βιομηχανικές ονομασίες) σε αναλογία 90/10% CO_2 , το οποίο θεωρείται ευρέως αποδεκτό για την απολύμανση βιβλιοθηκών και αρχείων, εξαιρετικά αποτελεσματικό κατά των εντόμων και μικροοργανισμών - μυκήτων, με λίγες αρνητικές συνέπειες στις συλλογές σε αρχεία και μουσεία (Ballard et al., 1986; Hengemihle et al., 1995; Craig, 1986). Το ΚΚΕ έχει πραγματοποιήσει την μεγαλύτερη επιχείρηση απολύμανσης που έχει γίνει παγκοσμίως σε αρχειακό υλικό και για πρώτη και μοναδική φορά στην Ελλάδα με οξείδιο του αιθυλενίου (T-Gas, EtO). Την επιχείρηση αυτή είχα την τιμή να την συντονίσω προσωπικά και εδώ και πολλά χρόνια, η αποτελεσματικότητά της είναι αδιαμφισβήτητη. Να τονίσουμε εδώ ότι λόγω της επικινδυνότητας της, η μέθοδος απαιτεί αυστηρά εξειδικευμένο προσωπικό και αυστηρούς ελέγχους υπολειματικότητας του αερίου για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ο έλεγχος για την κατάσταση των μυκήτων και την αποτελεσματικότητά της μεθόδου πραγματοποιείται με ειδικές μικροβιολογικές αναλύσεις περίπου μία φορά το χρόνο (Ballard et al., 1986; Hengemihle et al., 1995). Αποτελέσματα από τέτοιες αναλύσεις παρουσιάζονται στην παρούσα διδακτορική διατριβή (ΔΔ).

Η χημική επεξεργασία έγινε ακολουθώντας την υγρή μέθοδο Barrow William με $Ca(OH)_2$ υψηλής καθαρότητας (Barrow, 1974; Bansal, 1998; Fengel et al., 1983). Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα πολύ παλιά έγγραφα επεξεργάζονται επιπλέον με ένα αραιό διάλυμα 0,5-0,75% μεθυλοκυτταρίνης (MC). Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 4% $Ca(OH)_2$ και διάλυμα MC 0,5-0,75%. Οι μεταβολές της μικροδομής του χαρτιού ως συνέπεια της συντήρησης και της φυσικής γήρανσης, η διαμόρφωση μοντέλων μεταβολής των ιδιοτήτων του χαρτιού ως συνάρτηση του χρόνου της γήρανσης και η αποτίμηση των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν (πλύσιμο με

απιονισμένο νερό, αποξίνιση με ημικορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου του ασβεστίου, στερέωση με μεθυλοκυτταρίνη και ταυτόχρονη αποξίνιση και στερέωση) έγινε βάσει μετρήσεων PH σε τυπικά δείγματα εντός 30 ετών. Στην αρχή της διαδικασίας συντήρησης και αποκατάστασης του ιστορικού αρχείου έχουν από το 1994 δημιουργηθεί τα εξής: Σταθερά μη επεξεργασμένα δείγματα με διάλυμα 4%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, επεξεργασμένα δείγματα με διάλυμα 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και επεξεργασμένα δείγματα με 4 % διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και 0,5-0,75% διάλυμα MC. Όλα τα δείγματα βρίσκονται στην περιοχή του αρχείου όπου υπάρχουν συγκεκριμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας ($T = 16 \pm 2^\circ\text{C}$ και $\text{RH} = 50 \pm 5\%$). Η κωδικοποίηση των δειγμάτων, η χημική τους κατάσταση (PH) και η χημική επεξεργασία τους φαίνονται στους πίνακες 9.3,10.1,10.2,12.1. Η οξύτητα (PH), τα ποσοστά % CaCO_3 και η σταθερότητά τους τα 30 αυτά χρόνια, η μεταβολή της %κρυσταλλικότητας, τα ποσοστά των ομάδων του $-\text{COOH}$, η μεταβολή των οξειδωμένων ειδών του C, η ενεργοποίηση των μικροοργανισμών είναι κάποιες από τις παραμέτρους που ελέγχονται σε συνάρτηση πάντοτε με την υγρασία και την θερμοκρασία, τους βασικότερους παράγοντες αποδόμησης της κυτταρινικής αλυσίδας (Mavrantonis et al., 2022; Moropoulou et al., 2001).

Είναι πρώτη φορά που εργασία ξεφεύγει από την παγιωμένη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων με τεχνητή γήρανση για να αποτιμήσει τα αποτελέσματα της συντήρησης του χαρτιού και μπαίνει σε βάθος στο μόριο της κυτταρινικής αλυσίδας με σύγχρονες μεθόδους. Επίσης για πρώτη φορά λαμβάνεται υπόψη η σταθερή υγρασία και θερμοκρασία σε έναν αρχειακό χώρο και πως αυτό επηρεάζει την μικροδομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του χαρτιού σε βάθος χρόνου. Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM-Scanning Electron Microscopy - microanalysis-EDS Energy Dispersive Spectrometer), η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction, XRD), η Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Με το SEM πέρα από την ποσοτική, στοιχειακή ανάλυση, και τον προσδιορισμό του Ca μας ενδιαφέρει, βλέπουμε σε διάφορα σημεία των δειγμάτων που έχουν προσβληθεί από μύκητες κατά πόσο αυτό έχει προχωρήσει και έχει διασπάσει την ίνα της κυτταρίνης. Το XRD επιβεβαιώνει τις ποσοτικές, στοιχειακές αναλύσεις του SEM-EDS και δίνει σαφή αποτελέσματα για την κρυσταλλικότητα του μορίου της κυτταρίνης πριν και μετά την χημική επεξεργασία. Να ξαναπούμε ότι επιθυμητή είναι η «ελαφρώς» αυξημένη τιμή του % ποσοστού της κρυσταλλικής περιοχής σε σχέση με την άμορφη. Μεγάλες μεταβολές που μπορεί να επιφέρει η χημική επεξεργασία αποσταθεροποιούν το μακρομόριο της κυτταρίνης (Maxwell et al., 2008; French et al., 1987).

Με το FTIR και με βάση τις δονήσεις κάμψης των δεσμών βγαίνουν συμπεράσματα για τις οξειδωμένες ομάδες καθώς και για την κρυσταλλικότητα της κυτταρίνης. Η απορρόφηση της ζώνης στα 1317 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της κρυσταλλικής κυτταρίνης, ενώ η απορρόφηση της ζώνης στα 1330 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της άμορφης κυτταρίνης (Abidi et al., 2014; Hajji et al., 2015). Το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης και αποδόμησης της κυτταρίνης συνδέεται πρώτον με την εμφάνιση και αύξηση ενός νέου σήματος απορρόφησης μεταξύ $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ και δεύτερον, από αλλαγές στην αναλογία κρυσταλλικής/άμορφης περιεκτικότητας στην περιοχή $1500-1100\text{ cm}^{-1}$.

Η εμφάνιση νέων ζωνών μπορεί να αποδοθεί στις καρβονυλικές ομάδες (1740, 1575 και 1539 cm^{-1}).

Οι XPS μετρήσεις αζώτου και θείου (και κατ' επέκταση των οξειδίων τους), δύο εξωγενών βασικών παραγόντων αποδόμησης, δίνουν κορυφές πολύ εξασθενημένες, γεγονός που ερμηνεύεται από τις ελεγχόμενες συνθήκες διατήρησης του αρχαιακού υλικού. Τα οξειδωμένα είδη άνθρακα, $-\text{CO}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, που παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην αποικοδόμηση της αλυσίδας της κυτταρίνης, μειώνονται στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Πρέπει να τονισθεί ότι για πρώτη φορά σε ιστορικό αρχείο, επεξεργασμένο και μη αρχαιακό υλικό δοκιμάζεται με FTIR και από τις λίγες φορές που αρχαιακό υλικό (κυτταρίνη) ελέγχεται με XPS (Fras et al., 2005, Heijnesson et al., 2006; Fardim, 2017).

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας έχουν μεγάλη συμβολή στη φυσική γήρανση του χαρτιού. Και το μη επεξεργασμένο με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αρχαιακό υλικό έχει σταθερότητα στην εξέλιξη των φυσικοχημικών του χαρακτηριστικών σε συνθήκες που προβλέπονται από τη διεθνή βιβλιογραφία, $T = 16 \pm 2$ °C και $\text{RH} = 50 \pm 5\%$ (Μοροπούλου, 2001 ; Ζερβός, 2010) . Το επεξεργασμένο με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ κρατάει και βελτιώνει στις περισσότερες περιπτώσεις τα χαρακτηριστικά της μικροδομής του. Το αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 έχει ομοιόμορφη κατανομή, βελτιώνει το ποσοστό % των κρυσταλλικών περιοχών, μειώνει τα ποσοστά των οξειδωμένων ειδών της κυτταρίνης, αδρανοποιεί τη δράση των μυκήτων. Να επισημάνουμε ότι η βελτίωση του % ποσοστό των κρυσταλλικών περιοχών είναι επιθυμητό να γίνει σε μικρό βαθμό για να μην διαταραχθεί η μικροδομή της κυτταρίνης. Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εργασία αυτή, εκτιμάται ότι ο χρόνος ζωής του χαρτιού που φυλάγεται σε αρχεία και βιβλιοθήκες και σε σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερος από αυτόν που προέβλεπαν τα ισχύοντα μοντέλα τα οποία βασίζονται σε τεχνικές «τεχνητής γήρανσης». Πλεονεκτούν στο χρόνο ζωής τα χαρτιά τα οποία έχουν υποστεί χημική επεξεργασία και διαθέτουν αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 . Σαν πρόσθετο μέτρο διατήρησης του ιστορικού χαρτιού, προτείνεται ο εξαερισμός των αποθηκευτικών χώρων, ώστε να απομακρύνονται τα πιθανά όξινα πτητικά προϊόντα της γήρανσης του χαρτιού που προκαλούν επιτάχυνση της υποβάθμισής του.

SUMMARY

The natural aging of paper is a complex process of chemical, physicochemical, biological and mechanical processes that are usually not independent of each other but work cooperatively.

These processes are accelerated or slowed down by the microenvironment of the paper (humidity and temperature). The parameters affecting paper aging can be broadly divided into intrinsic and extrinsic. The aim of this work is to check the effectiveness of the methods applied and if there is an improvement in the microstructure and micromechanical properties of the paper in samples from the Historical Archive of the Communist Party of Greece. In all studies to date artificial aging has been the dominant method for evaluating preservation methods.

The results of «artificial aging» of paper can often be insufficient and do not reflect the phenomena that occur during natural aging (Zervos, 2010; Zou et al., 1996a; Brandis et al., 1997). In this work, the evaluation of the effectiveness of the applied methods was done with paper samples that have undergone «natural aging». Similar studies on records are not available or are rare. In the past, samples from the archive of the Communist Party of Greece (GCP) were used and by applying «artificial aging» to the samples, conclusions were drawn about preservation methods.

Fungi and insects in the samples have been combated with ethylene oxide, C_2H_4O , in a ratio of 90/10% CO_2 , which is widely accepted for the disinfection of libraries and archives, highly effective against insects and micro-organisms - fungi, with few negative consequences in collections in archives and museums (Ballard et al., 1986; Hengemihle et al., 1995 Craig, 1986). The KKE has carried out the largest decontamination operation that has been carried out worldwide in archival material and for the first and only time in Greece with ethylene oxide (T-Gas). I had the honor of coordinating this business personally and for many years its effectiveness is indisputable. We must emphasize here that due to its danger, the method requires strictly qualified personnel and strict control of residual gas for a long period of time. The control for the condition of the fungi and the effectiveness of the method is carried out by special microbiological analyzes approximately once a year (Ballard et al., 1986; Hengemihle et al., 1995). Results from such analyzes are presented.

Chemical treatment was done following the wet Barrow William method with high purity $Ca(OH)_2$ (Barrow, 1974; Bansa, 1998; Fengel et al., 1983). In some cases, very old documents are additionally treated with a dilute solution of 0.5-0.75% methyl cellulose (MC). 4% $Ca(OH)_2$ solution and 0.5-0.75% MC solution were used.

The changes in the microstructure of the paper as a consequence of conservation and natural aging, the formation of models of changes in the properties of the paper as a function of the aging time and the evaluation of the methods used (washing with deionized water, deacidification with semi-saturated calcium hydroxide solution, fixation with methylcellulose and simultaneous deacidification and fixation) was done based on PH measurements on standard samples within 30 years. At the beginning of the process of preservation and restoration of the historical archive, the following have been created since 1994: Fixed untreated samples with 4% $Ca(OH)_2$ solution, treated samples with 4% $Ca(OH)_2$ solution and treated samples with 4% $Ca(OH)_2$ solution and 0.5-0.75% MC solution. All samples are located in the archive area where specific humidity and temperature conditions exist ($T = 16 \pm 2$ °C and $RH = 50 \pm 5\%$). The coding of the samples, their chemical state (PH) and their chemical

treatment are shown in tables 9.3, 10.1, 10.2, 12.1. The acidity (PH), %CaCO₃ percentages and their stability over these 30 years, the change in %crystallinity, the percentages of -COOH groups, the change in the oxidized species of C, the activation of microorganisms are some of the parameters which are always controlled in relation to humidity and temperature, the main degradation factors of the cellulose chain (Mavrantonis et al., 2022; Moropoulou et al., 2001). It is the first time that work goes beyond the well-established measurement of mechanical properties with artificial aging to assess the effects of paper conservation and goes deep into the cellulosic chain molecule with modern methods. Also, for the first time, the constant humidity and temperature in an archival space is taken into account and how this affects the microstructure and physicochemical properties of the paper over time. The scanning electron microscope (SEM-Scanning Electron Microscopy - microanalysis-EDS Energy Dispersive Spectrometer), the X-Ray Diffraction (XRD) technique, Infrared Spectrophotometry with Fourier Transformation (FTIR) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). With the SEM beyond the quantitative, elemental analysis, and the determination of the Ca we are interested in, we see in various parts of the samples affected by fungi how far this has progressed and broken down the cellulose fiber. XRD confirms the quantitative, elemental analyzes of SEM and gives clear results for the crystallinity of the cellulose molecule before and after chemical treatment. Let's say again that the "slightly" increased value of the percentage of the crystalline area in relation to the amorphous area is desirable. Major changes that chemical processing can bring about destabilize the cellulose macromolecule (Maxwell et al., 2008; French et al., 1987). With FTIR and based on the bending vibrations of the bonds, conclusions are drawn about the oxidized groups as well as the crystallinity of the cellulose. The absorption of the band at 1317 cm⁻¹ is attributed to the C-H bending vibration of crystalline cellulose, while the absorption of the band at 1330 cm⁻¹ is attributed to the C-H bending vibration of amorphous cellulose (Abidi et al., 2014; Hajji et. al., 2015).

The phenomenon of natural aging and degradation of cellulose is firstly associated with the appearance and increase of a new absorption signal between 1800-1500 cm⁻¹ and secondly, by changes in the ratio of crystalline/amorphous content in the region of 1500-1100 cm⁻¹. The appearance of new bands can be attributed to the carbonyl groups (1740, 1575 and 1539 cm⁻¹). XPS measurements of nitrogen and sulfur (and by extension their oxides), two exogenous main degradants, whose peaks are very attenuated, which is explained by the controlled preservation conditions of the archival material. The oxidized carbon species, -CO, -C=O, -COOH, which play a dominant role in cellulose chain degradation, are reduced in the samples treated with Ca(OH)₂.

It should be emphasized that for the first time in a historical archive, processed and non-archival material is tested by FTIR and from the few times that archival material (cellulose) is tested by XPS (Fras et al., 2005; Heijnesson et al., 2006; Fardim, 2017). In conclusion we can say that constant humidity and temperature conditions have a great contribution to the natural aging of paper. And the archive material not treated with Ca(OH)₂ has stability in the evolution of its physicochemical characteristics in conditions predicted by the international literature, T = 16 ± 2 °C and RH = 50 ± 5% (Moropoulou, 2001; Zervos, 2010). The treated with Ca(OH)₂ keeps and improves in most cases the characteristics of its microstructure. The alkaline stock CaCO₃ has a uniform distribution, improves the percentage

of crystalline areas, reduces the percentages of oxidized species of cellulose, inactivates the action of fungi. It should be noted that the improvement of the percentage of crystalline areas is desirable to a small extent in order not to disturb the microstructure of the cellulose. Based on the results presented in this work, it is estimated that the life time of paper kept in archives and libraries and in constant conditions of humidity and temperature is longer than that predicted by the current models based on «artificial aging» techniques. Papers that have been chemically treated and have an alkaline CaCO_3 reserve have an advantage in life. As an additional measure to preserve historical paper, it is recommended to ventilate the storage areas, in order to remove possible acidic volatile products of paper aging that cause an acceleration of its degradation.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ

1.Τα πρώτα υλικά - Ιστορία του χαρτιού

Τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν από τον άνθρωπο ως υποστρώματα γραφής και καλλιτεχνικής δημιουργίας ήταν λίθοι στη φυσική τους μορφή και αργότερα λίθοι κατεργασμένοι, πλίνθινες πλάκες και μέταλλα, τα οποία χαράσσονταν ή σκαλίζονταν με αιχμηρά αντικείμενα.

Τα φύλλα, για παράδειγμα του φοίνικα, αλλά και ο φλοιός ορισμένων δέντρων εξυπηρέτησαν τον ίδιο σκοπό μετά από απλή επεξεργασία. Η εφεύρεση της περγαμηνής (parchment από επεξεργασία πρόβειου δέρματος και vellum από δέρμα μοσχारीού) αποδίδεται στον βασιλιά της Περγάμου (197-159 π.Χ.), αλλά υπάρχουν στοιχεία ότι η χρήση της ξεκινά τουλάχιστον από το 1000 περίπου π.Χ. Ο αιγυπτιακός πάπυρος αποτελεί ίσως το υπόστρωμα γραφής των αρχαίων που πλησιάζει περισσότερο στο χαρτί, χωρίς να μπορεί όμως να θεωρηθεί πραγματικό χαρτί. Ο πάπυρος κατασκευαζόταν από αλληπάλληλα στρώματα κοπανισμένων λωρίδων κορμού του φυτού παπύρου, κολλημένα μεταξύ τους με αμυλόκολλα ή με την κολλώδη ουσία που εκκρίνεται από το ίδιο το φυτό .

Πραγματικό χαρτί θεωρείται το υλικό που προέρχεται από διαχωρισμένες ίνες κутταρίνης, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους σχηματίζοντας φύλλο, καθώς αποτίθενται από υδατικό αιώρημα(Roberts, 1996).

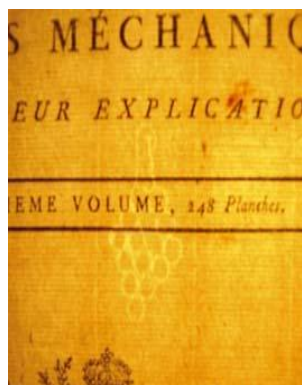
Το πρώτο πραγματικό χαρτί κατασκευάστηκε στην Κίνα. Η ανακάλυψή του αποδίδεται στον Τσάι Λουν γύρω στο 105 μ.Χ. Υπάρχουν ενδείξεις ότι πριν από 2000 χρόνια περίπου κατασκευαζόταν εκεί χαρτί από άχρηστα υφάσματα και δίχτυα, ίνες μπαμπού, ραμή (είδος φυτού σαν το λινάρι) και από τον φλοιό μουριάς (paper mulberry). Η τεχνική ήταν απλή. Μετά την πολτοποίηση της πρώτης ύλης, ακολουθούσε αραίωση του πολτού με νερό μέσα σε κάδους. Το χαρτί σχηματιζόταν με απόθεση του πολτού σε κόσκινα κατασκευασμένα από μπαμπού και μεταξωτά νήματα, όπως αυτά σηκώνονταν μέσα από τούς κάδους, ήταν δηλαδή το προϊόν της διήθησης του χαρτοπολτού. Το αρχαιότερο χαρτί που έχει ανακαλυφθεί βρέθηκε στο Μεγάλο Σινικό Τείχος, ήταν κατασκευασμένο από κουρέλια και χρονολογείται από το 105 μ.Χ.

Τον 4^ο αιώνα κατασκευάζεται χαρτί από τα ίδια υλικά, αλλά εισάγεται το κολλάρισμα με φυτική κόλλα ή άμυλο. Τον 8^ο αιώνα (751μ.Χ) Κινέζοι χαρτοποιοί έρχονται στη Σαμαρκάνδη. Το 793 παράγεται για πρώτη φορά χαρτί κολλαρισμένο με άμυλο στη Βαγδάτη. Τον 8^ο και τον 9^οαιώνα κατασκευάζεται χαρτί στην Αίγυπτο από πρώτη ύλη βαμβάκι ή λινό κολλαρισμένο με αμυλόκολλα. Από τη Βόρεια Αφρική η τέχνη της χαρτοποιίας περνάει στην Ισπανία

Ο πρώτος ευρωπαϊκός χαρτόμυλος που αναφέρεται στην ιστορία ήταν στην Χαντινα κοντά στη Valencia (1151 μ.Χ). Το 1276 μ.Χ λειτουργεί στο Fabriano της Ιταλίας ο πρώτος ιταλικός χαρτόμυλος. Το 1228 μ.Χ έχουμε τα πρώτα γερμανικά χειρόγραφα σε χαρτί και γύρω στο 1390 μ.Χ, λειτουργεί ο πρώτος χαρτόμυλος στη Γερμανία.

Για την κατασκευή του χαρτιού στην Ευρώπη κατά τον 12^οαιώνα, χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά κόσκινα «ένθετου» τύπου (laidmould)(Hunter, 1974). Το κόσκινο αυτό

κατασκευάζεται από πυκνά τοποθετημένα παράλληλα μεταξύ τους λεπτά σύρματα, τα οποία υποστηρίζονται από ένα αραιότερο πλέγμα παχύτερων συρμάτων τοποθετημένων κάθετα στα πρώτα. Τα σύρματα αυτά αφήνουν στο χαρτί ένα χαρακτηριστικό αποτύπωμα, το οποίο αποτελείται από πυκνές παράλληλες γραμμές (ένθετες γραμμές, laid lines) και αραιότερες γραμμές κάθετες σ' αυτές (γραμμές αλυσίδας, chain lines).



Εικόνα 1.1. Χειροποίητα χαρτιά, στα οποία διακρίνεται το υδατόσημο και οι γραμμές που αποτυπώνονται από το κόσκινο: οι κατακόρυφες γραμμές ονομάζονται γραμμές αλυσίδας(chain lines)και οι οριζόντιες ονομάζονται ένθετες γραμμές (laid lines). Τα νερά του χαρτιού είναι παράλληλα με τις κατακόρυφες γραμμές αλυσίδας. Αρχική σελίδα της Εγκυκλοπαίδειας Diderot, Dennis-D'Alembert, Jean -αυθεντική έκδοση του 18ου αιώνα(Γιανίκου, 2021;<https://xeiropoiito-xarti.gr/ydatosima.html>).

Το σύστημα αυτό των συρμάτων στηρίζεται σε ένα ξύλινο πλαίσιο, το οποίο ενισχύεται από κάτω με λεπτά ξύλινα υποστηρίγματα (πλευρά, ribs), τα οποία είναι παράλληλα με τις γραμμές αλυσίδας. Πάνω στο πλαίσιο αυτό, κατά τη διαδικασία κατασκευής του χαρτιού τοποθετείται ένα ξύλινο πλαίσιο, το οποίο συγκρατεί την απαιτούμενη ποσότητα χαρτοπολτού για όσο διάστημα στραγγίζει το νερό (deckle).

Υπάρχει άλλο ένα είδος μεταγενέστερου κόσκινου (γύρω στο 1750 μ.Χ) που αποδίδεται στον John Baskerville, το πλεκτό (wove mould), στο οποίο τα σύρματα πλέκονται κάθετα μεταξύ τους και το οποίο δεν αποτυπώνει στο χαρτί τις χαρακτηριστικές γραμμές των ένθετων (laid) κόσκινων. Με την εισαγωγή των μεταλλικών κόσκινων παρουσιάζονται στο τέλος του 13^{ου} αιώνα τα υδατόσημα. Τα υδατόσημα σχεδιάζονται με σύρμα και συνδέονται στην επιφάνεια του μεταλλικού κόσκινου.

Όπως σχηματίζεται το φύλλο του χαρτιού, στην περιοχή του σύρματος του υδατόσημου αποτίθεται λιγότερος χαρτοπολτός, με αποτέλεσμα το χαρτί να γίνεται λεπτότερο στο σημείο αυτό και να σχηματίζει ένα αδρό αποτύπωμα του σχήματος του σύρματος, που γίνεται ορατό στο φως λόγω μικρότερου πάχους του χαρτιού στην περιοχή αυτή (εικόνα 1.1). Τα υδατόσημα αποτελούσαν εμπορικά σήματα του χαρτόμυλου που τα παρήγαγε(trademarks) και σήμερα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη χρονολόγηση, την πιστοποίηση της αυθεντικότητας, την ταυτοποίηση και τον χαρακτηρισμό ενός εγγράφου (Gravell, 1981; Nicholson, 1982; Ash, 1984; Ash, 1986; Brown et al., 2002; Holle et al., 2006).

Μέχρι το τέλος του 18ου έως και τα μέσα του 19ου αιώνα (περίπου 1850) το χαρτί κατασκευαζόταν στη Δύση από άχρηστα υφάσματα, τα οποία, αφού κόβονταν σε μικρά



Εικόνα 1.2. Κατασκευή χαρτιού τον 17^ο αιώνα στη Δυτική Ευρώπη. Απεικονίζονται τρεις κύριες ειδικότητες που εκτελούν τις αντίστοιχες εργασίες, αυτές της χρήσης του κόσκινου (vatman), της απόθεσης του υγρού φύλλου χαρτιού πάνω σε ένα κετσέ (υλικό κατασκευασμένο από συμπιεσμένο αλλά όχι πλεγμένο μαλλί) στην κορυφή του σωρού των έτοιμων φύλλων (coucher) και της αφαίρεσης των ενδιάμεσων κετσέδων και δημιουργίας της στοιβας των φύλλων χαρτιού μετά το πρεσάρισμα (layman) και το στέγνωμα (vanan.ru).

κομμάτια, αφήνονταν στο νερό από 5 έως 30 ημέρες να ζυμωθούν. Ακολουθούσε προσθήκη ασβέστη και χτύπημα (κοπάνισμα) μέχρι να χωριστούν σε ίνες. Το χτύπημα του πολτού γινόταν αρχικά με χειροποίητους κόπανους και αργότερα με ειδικές μηχανές (stampers) .

Το χτύπημα, εκτός του διαχωρισμού των ινών και τη δημιουργία ινιδίων (fibrillation), προκαλούσε σημαντικές μεταβολές σε αυτές. Οι μεταβολές αυτές είχαν ως συνολικό αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγαλύτερων επιφανειών επαφής μεταξύ των ινών, απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία ενός φύλλου χαρτιού με επαρκείς μηχανικές αντοχές. Το πλύσιμο, η προσθήκη ασβέστη και το άπλωμα στον ήλιο είχαν κυρίως στόχο τη λεύκανση των κουρελιών, και ο κύκλος αυτός επαναλαμβανόταν όσες φορές χρειαζόταν μέχρι να επιτευχθεί το προσδοκώμενο τελικό αποτέλεσμα.

Ο πολτός αραιωνόταν με νερό μέσα σε ξύλινους κάδους. Ο χαρτοποιός (vatman) βύθιζε στον κάδο το κόσκινο, στραγγίζοντας έτσι μια ποσότητα χαρτοπολτού. Οι ίνες κατακάθιζαν στο κόσκινο και σχημάτιζαν το φύλλο του χαρτιού. Τα φύλλα αυτά τοποθετούνταν πάνω σε τεντωμένα υφάσματα (κετσέδες), πιέζονταν για να φύγει το νερό και αφήνονταν να στεγνώσουν (εικόνα 1.2). Το κολλάρισμα (υδροφοβίωση) γινόταν με ζωική κόλλα (μια μορφή ακάθαρτης ζελατίνης, αλλιώς ψαρόκολλα) και «στύψη» (θειικό άλας του καλίου-αργιλίου $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) και η λείανση των φύλλων με γυαλισμένες πέτρες, τεχνική που λίγο αργότερα αντικαταστάθηκε με μηχανικό σφουρί για

μαζικότερη παραγωγή. Από τον 13ο αιώνα το κολλάρισμα αρχίζει να γίνεται με ζωική κόλλα.

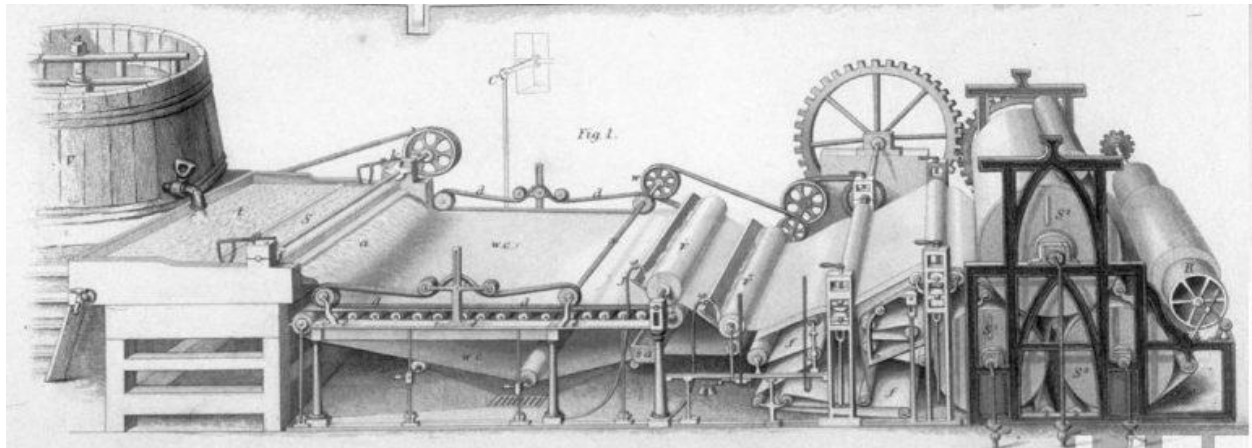
Η ανακάλυψη της τυπογραφίας (γύρω στο 1450 μ.Χ), η αναγέννηση και η μεταρρύθμιση (1517 μ.Χ) δημιούργησαν μεγάλες ανάγκες σε χαρτί. Από το 1680 μ.Χ, διάφορες διαδικασίες της παραγωγής χαρτιού αρχίζουν να γίνονται με μηχανές. Τότε εμφανίστηκε στην Ολλανδία η μηχανή Hollander, η οποία αντικατέστησε σταδιακά μέσα σε μια εκατονταετία την προηγούμενη διαδικασία πολτοποίησης. Η μηχανή αυτή άλεθε με μηχανικό τρόπο την πρώτη ύλη και ταυτόχρονα χτύπαγε τον χαρτοπολτό (εικόνα 1.3).



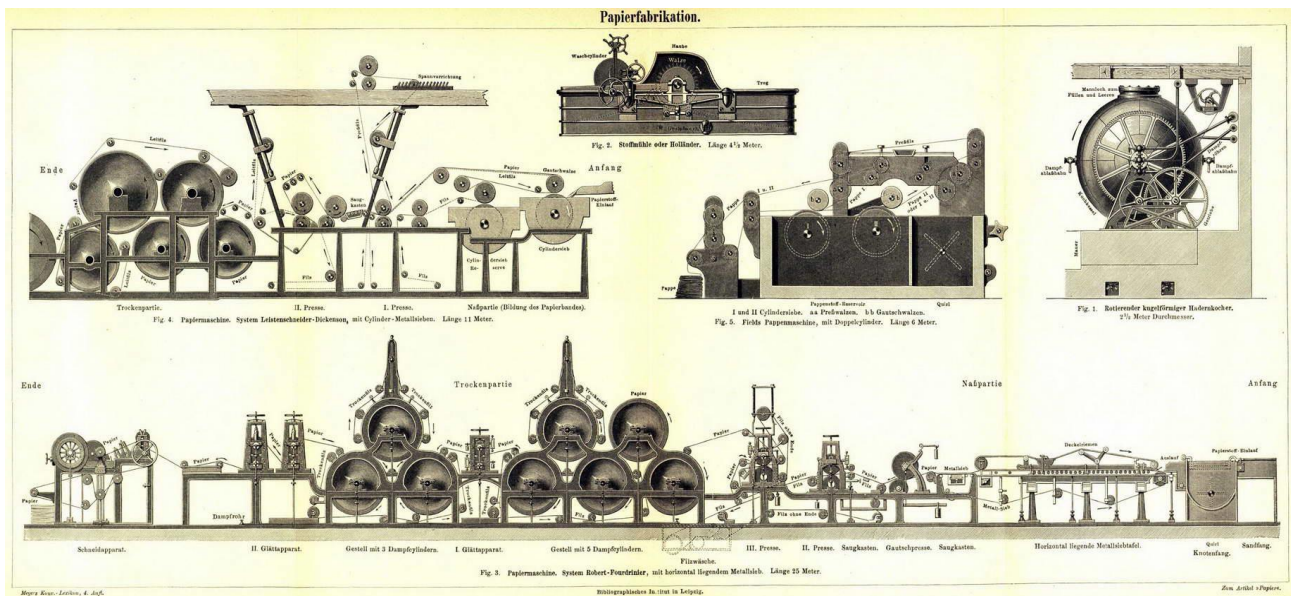
Εικόνα 1.3. Hollander (<https://rhollick.wordpress.com/2017/10/09/hollander/>)

Το 1798 παρουσιάζεται από τον Νικόλας-Λούις Ρόμπερτς μια μηχανή για παραγωγή μακρών (15 μέτρων) ρολών χαρτιού (εικόνα 1.4). Το κολλάρισμα με λουτρό ζωικής κόλλας σταδιακά αντικαθίσταται με κολλάρισμα από ρητίνη κωνοφόρων (κολοφώνιο, rosin) και στύψη (θεικό αργίλιο, alum). Το 1806 μ.Χ τελειοποιούνται οι υπάρχουσες μηχανές με την προσθήκη μακρών παραλληλόγραμμων ή κυκλικών κόσκινων (μηχανή Fourdiniere), ενώ το 1820μ.Χ εισάγεται το στέγνωμα των ρολών του χαρτιού με κυλίνδρους θερμαινόμενους με ατμό, καθώς και διάφοροι αυτοματισμοί (εικόνα 1.5).

Ο χαρτοπολτός κυκλοφορεί μέσα στη μηχανή και περνάει ανάμεσα από τον περιστρεφόμενο κύλινδρο a και το ακίνητο ρυθμιζόμενο εξάρτημα b.



Εικόνα 1.4. Η μηχανή παραγωγής χαρτιού του Νικόλας-Λουίς Ρόμπερτς (1798) , <https://blogs.e-me.edu.gr/kpatsialou/2020/03/16/10-paper-making/>.



Εικόνα 1.5. Παραγωγή χαρτιού. (http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Meyers_b12_s0674a.jpg)

Οι προεξοχές του κυλίνδρου πιέζουν και κόβουν τις ίνες, ασκώντας δράση παρόμοια του χτυπήματος, με την εξαίρεση της ελάττωσης του μήκους τους.

Το μικρότερο μήκος ινών έχει ως αποτέλεσμα πιο λεία επιφάνεια χαρτιού, αλλά γενικά μικρότερες αντοχές. Το 1765 μ.Χ αρχίζει παράλληλα η έρευνα για πιο φτηνές πρώτες ύλες. Δοκιμές γίνονται με ξυλοπολτό από κωνοφόρα, αμπέλια και άχυρα και το 1774 μ.Χ χρησιμοποιείται άχρηστο χαρτί. Το 1780 μ.Χ στη Γαλλία κατασκευάζεται χαρτί από άχυρο. Γύρω στο 1840-1845 μ.Χ αρχίζει να χρησιμοποιείται ο ξυλοπολτός ως πρώτη ύλη και το 1846 μ.Χ καθιερώνεται με την επικράτηση της μηχανής πολτοποίησης του ξύλου. Έτσι ξεκινά η ιστορία της σύγχρονης χαρτοποιίας.

Το 1851 μ.Χ παράγεται χαρτί με επεξεργασία του ξυλοπολτού με καυστικό νάτριο (soda process - Hugh Burgess & Charles Watt) και το 1857 επινοείται η όξινη μέθοδος πολτοποίησης (sulfite process - Benjamin & Richard Tilgham). Το 1884 μ.Χ χρησιμοποιούνται θειικά άλατα για επεξεργασία του πολτού (sulfate pulp - Kraft process - Carl Dahl). Από τότε η βιομηχανία χαρτιού ακολουθεί τις σύγχρονες εξελίξεις της τεχνολογίας, αυτοματοποιείται και αναπτύσσει μεθόδους συνεχούς και μαζικής παραγωγής χαρτιού.

Το χαρτί που παράχθηκε από το 1850 μ.Χ έως το 1980 μ.Χ περίπου είναι όξινο και είναι γενικά σε κακή κατάσταση διατήρησης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο σύστημα υδροφοβίωσης που χρησιμοποιήθηκε την περίοδο αυτή, το οποίο περιελάμβανε τη χρήση «στόψης» (θεικό αργίλιο) - που είναι πολύ όξινη - και ρητίνης κωνοφόρων (κολοφώνιο). Το σύστημα αυτό αντικαταστάθηκε σταδιακά με ένα αλκαλικό σύστημα υδροφοβίωσης και σήμερα σχεδόν όλο το χαρτί που παράγεται για γραφή και χρήση γραφείου είναι αλκαλικό.

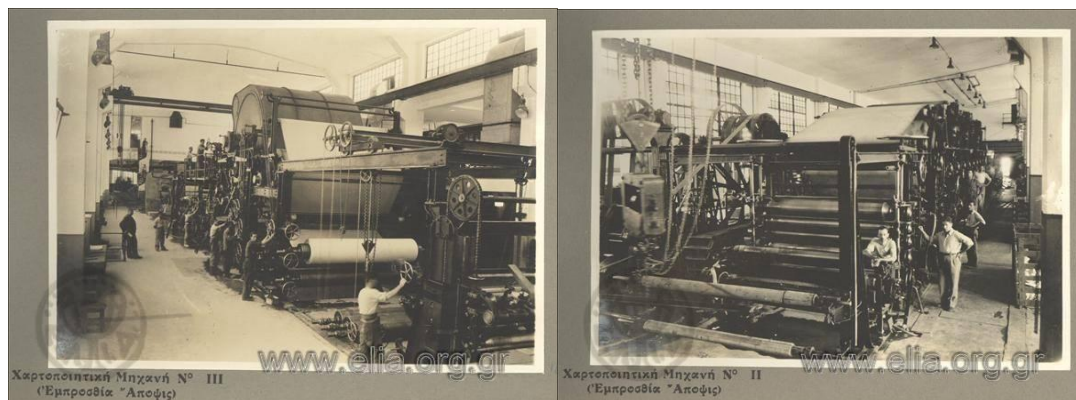
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΧΑΡΤΙΟΥ - ΠΟΛΤΟΙ

2.1. Παραγωγή του σύγχρονου χαρτιού

Η βασική αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται η κατασκευή του χαρτιού έχει παραμείνει αναλλοίωτη από την αρχική σύλληψή της. Σχεδόν όλες οι τεχνολογικές εξελίξεις στον τομέα της παραγωγής του χαρτιού είχαν και έχουν ως στόχο την αύξηση της παραγωγής, τη μείωση του κόστους και την εξεύρεση φτηνών και εύχρηστων πρώτων υλών, με όχι πάντα θετικό αποτέλεσμα στην ποιότητα του χαρτιού.

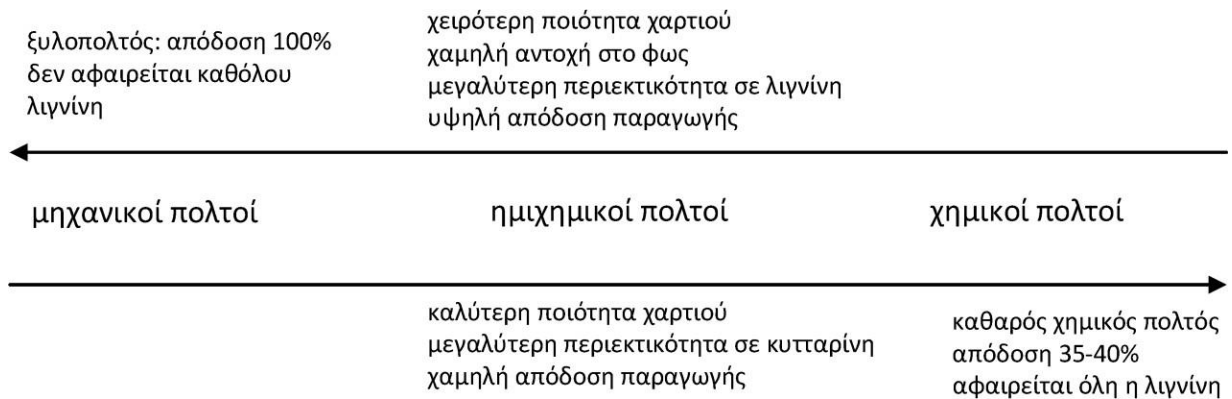
Οι σύγχρονες μέθοδοι παραγωγής χρησιμοποιούν μηχανές (εικόνα 2.1) και ως πρώτη ύλη το ξύλο, το οποίο πολτοποιείται με διάφορες μεθόδους. Ο ξυλοπολτός, ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα του τελικού προϊόντος υφίσταται διάφορες μηχανικές ή και χημικές επεξεργασίες. Οι μέθοδοι πολτοποίησης καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού. Τα κύρια είδη πολτών είναι τα εξής (Minor, 1996; Roberts, 1996) (εικόνα 2.2):

- **Μηχανικός Πολτός (Mechanical Pulp, MP):** Ο διαχωρισμός των ινών του ξύλου επιτυγχάνεται με μηχανική επεξεργασία. Οι μηχανικοί πολτοί περιέχουν σημαντικές ποσότητες λιγνίνης και έτσι έχουν μεγαλύτερη απόδοση σε τελικό προϊόν από τους χημικούς πολτούς. Για τον ίδιο λόγο, όμως, παράγουν χαμηλότερης ποιότητας χαρτί που κιτρινίζει γρήγορα κατά την έκθεσή του στο φως.



Εικόνα 2.1. Κύλινδροι ξήρασης χαρτιού σε χαρτοποιητική μηχανή, φωτο αρχείο Ε.Λ.Ι.Α (Το βιομηχανικό συγκρότημα της Χαρτοποιίας Αιγίου, Μαργαρίτα Αλεξίου, κ.ά, 2004, Πολιτιστικό Ίδρυμα Ομίλου Πειραιώς).

- Ξυλοπολτοί (Groundwood Pulp, GP): Πολτοί που παρασκευάζονται από καθαρισμένους και αποφλοιωμένους κορμούς δέντρων, οι οποίοι πιέζονται πάνω σε μια ταχέως περιστρεφόμενη μυλόπετρα που αποσπά τις ίνες του ξύλου από τη θέση τους. Η αντοχή των ινών μπορεί να ρυθμιστεί χρησιμοποιώντας πέτρες διαφορετικών επιφανειών.
- Ξυλοπολτοί Λίθου (Stone Groundwood Pulp, SG): Ξυλοπολτοί που παρασκευάζονται με παραδοσιακό τρόπο.
- Ξυλοπολτοί Πίεσης (Pressure Groundwood Pulp, PG): Νεότερη μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιείται πολύ μεγαλύτερη πίεση και θερμοκρασία από την παραδοσιακή. Έτσι παρασκευάζονται πολτοί μεγαλύτερης αντοχής.
- Δωλισμένοι Ξυλοπολτοί (Refiner Wood Pulp): Παρασκευάζονται με λειοτριβήση κομματιών ξύλου, πριονιδιών ή υπολειμμάτων άλλων επεξεργασιών ξύλου ανάμεσα από δύο περιστρεφόμενες μεταλλικές πλάκες.
- Δωλισμένος Μηχανικός Πολτός (Refiner Mechanical Pulp, RMP): Η απλούστερη μέθοδος της κατηγορίας, κατά την οποία η πρώτη ύλη προθερμαίνεται πριν από την επεξεργασία, χωρίς άλλη προσφορά ενέργειας, πλην της μηχανικής.
- Θερμομηχανικός Πολτός (Thermomechanical Pulp, TMP): Απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες από την RMP.
- Χημμηχανικός Πολτός (Chemimechanical Pulp, CMP): RMP που παρασκευάζεται με τη βοήθεια χημικών.
- Πολτοί Αλφαβήτου (Alphabet Pulps): Υπάρχουν τόσο πολλές παραλλαγές της επεξεργασίας RMP και τόσο πολλά ακρωνύμια, όπως για παράδειγμα το CTMP: Chemithermomechanical Pulp, ώστε οι παραγόμενοι πολτοί έχουν γίνει γνωστοί ως «πολτοί αλφαβήτου».



Εικόνα 2.2. Σύγχρονες μέθοδοι πολτοποίησης σε σχέση με την απόδοσή τους. Οι πολτοί υψηλών αποδόσεων περιέχουν αυξημένες ποσότητες λιγνίνης και ημικυτταρινών, Hon (1981).

- Χημικός Πολτός (Chemical Pulp, CP): Πολτός που παρασκευάζεται από την επεξεργασία του ξύλου με διάφορα χημικά. Η χημική επεξεργασία αφαιρεί μεγάλα ποσοστά της μη ινώδους λιγνίνης και μειώνει την απόδοση. Το χαρτί που παρασκευάζεται από χημικούς πολτούς έχει γενικά καλύτερες μηχανικές αντοχές και οπτικές ιδιότητες απ' αυτό από μηχανικούς πολτούς. Οι κλασικές μέθοδοι παραγωγής χημικών πολτών είναι οι εξής τρεις, των οποίων έχουν αναπτυχθεί πολλές παραλλαγές:
- Μέθοδος Θειωδών (Sulfite Process): Όξινη μέθοδος πολτοποίησης κατά την οποία χρησιμοποιείται διθειώδες ασβέστιο και διαλυμένο διοξείδιο του θείου σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (135°C), ώστε να αποφευχθεί εκτεταμένη όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης. Οι πολτοί που παράγονται έχουν μικρότερη αντοχή από τους πολτούς kraft αλλά λευκαίνονται ευκολότερα.
- Μέθοδος Σόδας (Soda Process): Αλκαλική μέθοδος πολτοποίησης, πρόδρομος της μεθόδου kraft, κατά την οποία χρησιμοποιείται διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου ως χημικό πολτοποίησης.
- Μέθοδος Θεικών (Sulfate [Kraft] Process): Εξέλιξη της soda process. Εκτός από υδροξείδιο του νατρίου χρησιμοποιείται και θειούχο νάτριο ως χημικό πολτοποίησης. Η κατεργασία διαρκεί 1 – 2 ώρες και απαιτεί θέρμανση στους 150 με 180°C. Η μέθοδος kraft παράγει πολτούς με πολύ καλές μηχανικές αντοχές (kraft στα Γερμανικά σημαίνει δύναμη, αντοχή). Μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δυσκολότερη λεύκανση του πολτού kraft.
- Ημιχημικοί πολτοί (Semichemical pulps): Χημικοί πολτοί των οποίων η επεξεργασία σταματά σε υψηλότερες αποδόσεις και περιεκτικότητες λιγνίνης από των καθαρά χημικών πολτών. Οι πολτοί αυτοί συνήθως χρησιμοποιούνται αλεύκαστοι στα χαρτοκιβώτια συσκευασίας.

Την πολτοποίηση συνήθως ακολουθεί η λεύκανση, η οποία είναι μια χημική επεξεργασία που έχει ως σκοπό την αύξηση της λαμπρότητας (brightness) του παραγόμενου χαρτιού. Η λεύκανση επιτυγχάνεται είτε με τη διαλυτοποίηση και απομάκρυνση των έγχρωμων συστατικών του πολτού (κυρίως της λιγνίνης, σε φυσική ή τροποποιημένη μορφή από τη χημική πολτοποίηση) είτε με τον αποχρωματισμό τους.

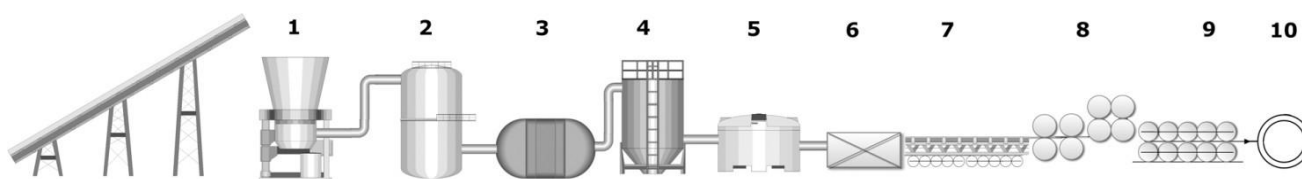
Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τον σκοπό αυτό μπορεί να είναι το χλώριο, τα υποχλωριώδη άλατα, το διοξείδιο του χλωρίου, το οξυγόνο, το υπεροξείδιο του υδρογόνου, το όζον, καθώς και συνδυασμοί τους σε διάφορες συνθήκες και με προσθήκη διαφόρων προσθέτων.

Η πρακτική εφαρμογή απαιτεί επανάληψη των διαδικασιών με τροποποιημένες συνθήκες, καθώς και συνδυασμούς μεθόδων (bleaching sequences). Το επόμενο στάδιο είναι αυτό του χτυπήματος (beating), στο οποίο η μηχανική επεξεργασία του χαρτοπολτού προκαλεί σημαντικές μεταβολές στις ίνες της κυτταρίνης που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του παραγόμενου χαρτιού.

Το χτύπημα προκαλεί τη δημιουργία ινιδίων, αυξάνοντας έτσι την επιφάνεια επαφής των ινών (εικόνα 2.4). Όπως θα δούμε παρακάτω, η συνοχή του χαρτιού οφείλεται στην πληθώρα των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των ινών της κυτταρίνης.

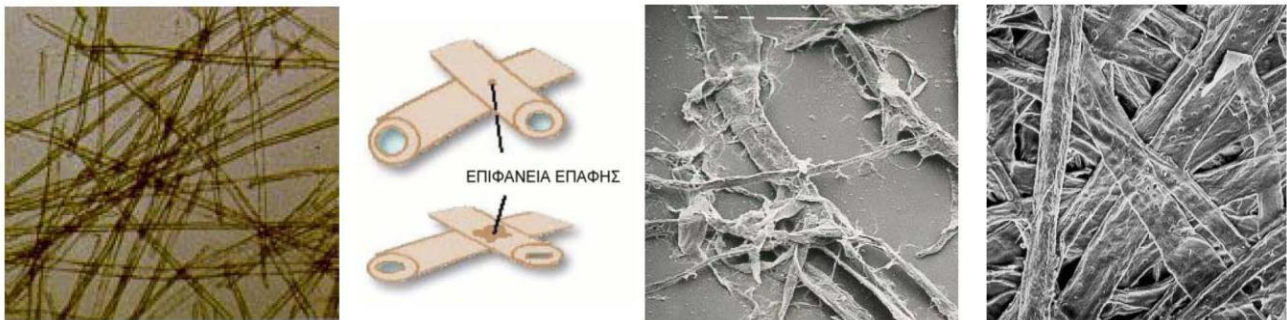
Το χτύπημα, με την παραγωγή ινιδίων, αυξάνει σημαντικά το πλήθος των δεσμών υδρογόνου, προσδίδοντας στο φύλλο του χαρτιού τις απαιτούμενες μηχανικές αντοχές. Ο βαθμός χτυπήματος καθορίζει σε σημαντικό βαθμό την αντοχή, την ακαμψία, τη διαφάνεια, την απορροφητικότητα και την απαλότητα του τελικού προϊόντος. Η δημιουργία του χαρτιού γίνεται στη χαρτοποιητική μηχανή (μηχανή Fourdiner).

Ο πολτός μεταφέρεται με συνεχή ροή και αποτίθεται πάνω σε κινούμενο πλέγμα σχηματίζοντας ένα συνεχές φύλλο χαρτιού, το οποίο πιέζεται, στεγνώνει και μετά τυλίγεται σε ρολό. Στο στάδιο αυτό προστίθενται υλικά επιβάρυνσης (fillers) και γίνεται και η υδροφοβίωση (κολλάρισμα, sizing) του χαρτιού.



Εικόνα 2.3. Σχηματικό διάγραμμα ενός εργοστασίου παραγωγής χαρτιού. 1. Λειοτριβήση του ξύλου 2. Θερμική και χημική κατεργασία, υψηλή πίεση (στάδιο πολτοποίησης) 3. Καθαρισμός από ξένα σώματα και έκπλυση των υπολειμμάτων των χημικών 4. Λεύκανση 5. Χτύπημα του πολτού 6. Τροφοδοσία μηχανής Fourdiner: ανάμιξη διαφορετικών πολτών και προσθήκη χημικών όπως υλικών επιβάρυνσης, υδροφοβίωσης κ.λπ. (ανάλογα με το επιθυμητό τελικό προϊόν) 7. Σχηματισμός χαρτιού, μερική αφαίρεση νερού 8. Ξήρανση και πρεσάρισμα 9. Φινίρισμα, στιλβωση (λείανση επιφάνειας, πίεση για επίτευξη επιθυμητού πάχους) 10. Τύλιγμα τελικού προϊόντος

σε κυλίνδρους (ένας τυπικός κύλινδρος μπορεί να ζυγίζει 30 τόνους και να είναι φαρδύς όσο ένας δρόμος), συσκευασία σε μικρότερα ρολά (Ζερβός, 2015; Φιλίππου, 2014).



Εικόνα 2.4. Η επίδραση της διαδικασίας του χτύπηματος στις ίνες του χαρτιού: α) ίνες κυτταρίνης πριν από το χτύπημα. β) το χτύπημα αυξάνει την επιφάνεια επαφής γ) φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ινών κυτταρίνης όπου φαίνονται τα ινίδια που δημιουργούνται με το χτύπημα. δ) φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου επιφάνειας χαρτιού όπου φαίνονται οι διασυνδέσεις των ινών μέσω των ινιδίων (Φιλίππου, 2014)

2.2. Σύσταση του χαρτιού

Ανάλογα με την πρώτη ύλη που έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του, τη μέθοδο και την εποχή παραγωγής του και τη χρήση για την οποία προορίζεται, το χαρτί μπορεί να περιέχει διάφορα συστατικά. Ιστορικό χαρτί που έχει παραχθεί πριν το 1850 μ.Χ περίπου, έχει πιθανότατα παραχθεί από κουρέλια (κυτταρινικής προέλευσης, κυρίως λινά, καννάβινα ή βαμβακερά, με τα τελευταία να χρησιμοποιούνται περισσότερο μετά το 1800 μ.Χ), έχει υποστεί υδροφοβίωση (κολλάρισμα) με ζωική κόλλα (μια ακατέργαστη μορφή ζελατίνης), μπορεί να περιέχει «στύψη» (διπλό θειικό άλας, καλίου-αργιλίου) σε μικρές ποσότητες και συνήθως περιέχει αρκετή ποσότητα αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου, που το καθιστούν αλκαλικό, ουδέτερο ή ελαφρά όξινο.

Το λινό, το καννάβι και το βαμβάκι αποτελούνται κυρίως από κυτταρίνη, και περιέχουν μικρές ποσότητες ημικυτταρινών και λιγνίνης, οι οποίες είναι ακόμα μικρότερες στο τελικό προϊόν. Έτσι, λόγω της πρώτης ύλης κατασκευής του, το ιστορικό χαρτί αυτής της περιόδου ονομάζεται συχνά «χαρτί από κουρέλια» (rag paper) και περιέχει σχεδόν αποκλειστικά κυτταρίνη και πολύ μικρές ποσότητες ημικυτταρινών και λιγνίνης. Ειδικά τα χαρτιά από βαμβάκι, αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από πολύ καλής ποιότητας κυτταρίνη.

Το χαρτί από κουρέλια, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε κυτταρίνη καλής ποιότητας, του pH του και της ζελατίνης που περιέχει, έχει συνήθως καλή αντοχή στη γήρανση (Barrett, 1989; Waterhouse et al., 1991; Barrett et al., 1996).

Χαρτί που έχει παραχθεί μετά το 1850 μ.Χ περίπου, έχει πιθανότατα παραχθεί από ξυλοπολτό. Το ξύλο, εκτός από κυτταρίνη και ημικυτταρίνες, περιέχει μεγάλες ποσότητες λιγνίνης. Έτσι, το χαρτί αυτό, ανάλογα με τη μέθοδο πολτοποίησης, μπορεί να περιέχει από ίχνη (λευκασμένος

χημικός πολτός υψηλής ποιότητας) μέχρι και σημαντικές ποσότητες λιγνίνης (μηχανικός πολτός).

Ταυτόχρονα, συνήθως περιέχει κολοφώνιο και θεικό αργίλιο, ένα συνδυασμό χημικών ουσιών που χρησιμοποιήθηκαν για την υδροφοβίωση του χαρτιού και ο οποίος το καθιστά όξινο. Το χαμηλό του pH καθώς και η συνήθως υποβαθμισμένη κυτταρίνη που περιέχει, το καθιστούν χημικά ασταθές και με χαμηλή αντοχή στη γήρανση (Wilson, 1970; Wilson et al., 1983; El-Saied et al., 1998).

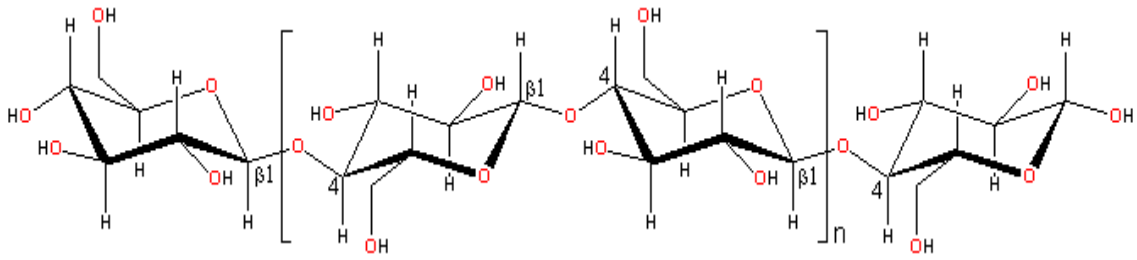
Τα τελευταία χρόνια (μετά το 1980), η βιομηχανία χαρτιού στράφηκε στην παραγωγή αλκαλικού χαρτιού. Το χαρτί αυτό κατασκευάζεται από ξυλοπολτό, αλλά χρησιμοποιείται ένα νέο σύστημα υδροφοβίωσης που δεν είναι όξινο. Αντιθέτως, στα σύγχρονα αλκαλικά χαρτιά προστίθεται σημαντική ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, η οποία καθιστά το χαρτί αλκαλικό και του προσδίδει αυξημένη αντοχή στη γήρανση (ISO 9706, 1994; ISO 11108, 1996; Cernic et al., 1997).

Στη συνέχεια, θα εξετάσουμε με μεγαλύτερη λεπτομέρεια τα συστατικά του χαρτιού, δηλαδή την κυτταρίνη, τις ημικυτταρίνες και τη λιγνίνη, καθώς και τα διάφορα πρόσθετα και προσμίξεις που απαντούν σε αυτό.

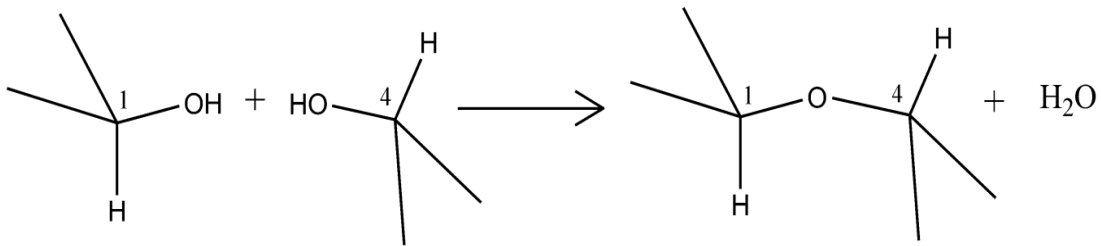
2.2.1. Κυτταρίνη

Η φυσική κυτταρίνη (εικόνα 2.5) είναι μια οργανική ένωση με χημικό τύπο $[C_6H_{10}O_5]_n$ και ανήκει στην κατηγορία των μη σακχαροειδών ομοπολυσακχαριτών (Αλεξάνδρου κá, 1981; Morrison & Boyd, 1988; Roberts, 1996; Klemm et al., 1998). Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από n μόρια β -D-γλυκόζης (εικόνα 2.9) $C_6H_{12}O_6$ που συνδέονται μεταξύ τους με 1→4, β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση $n-1$ μορίων νερού. Στην κατεύθυνση της αλυσίδας, η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ένα μόριο κελλοβιόζης (2 μόρια γλυκόζης, μήκος 1,03 nm).

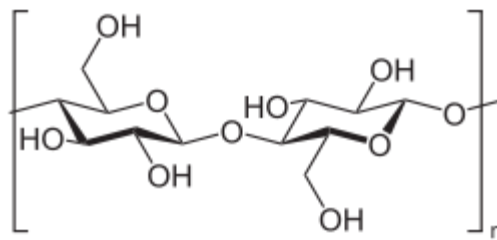
Τα μόρια της γλυκόζης στην αλυσίδα της κυτταρίνης, όπως έχει δείχθει από μελέτες NMR (Nuclear Magnetic Resonance) και XRD (X-Ray Diffraction), βρίσκονται σε διαμόρφωση $4C_1$ ανακλίντρου, με τα υδροξύλια να κατέχουν ισημερινές και τα υδρογόνα αξονικές θέσεις(εικόνα 2.5). Η διαμόρφωση της ραχοκοκαλιάς της κυτταρίνης που είναι κεκαμμένη, καθορίζεται από τις γωνίες και τα μήκη των δεσμών της γέφυρας οξυγόνου του γλυκοζιτικού δεσμού (εικόνα 2.7). Η διαμόρφωση του C-6 (στην ομάδα CH_2OH) θεωρείται σήμερα ότι είναι $t - g$ (trans-gauche).



Εικόνα 2.5. Μακρομόριο κυτταρίνης. Η κυτταρίνη θεωρείται ότι προκύπτει από n μόρια β-γλυκόζης $C_6H_{12}O_6$ που συνδέονται μεταξύ τους με $1 \rightarrow 4$, β γλυκοζιτικούς δεσμούς με ταυτόχρονη απόσπαση $n-1$ μορίων νερού (<https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>).



Εικόνα 2.6. Σχηματισμός γλυκοζιτικού δεσμού (<https://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>).



Εικόνα 2.7. Κεκαμμένη ραχοκοκαλιά κυτταρινικής αλυσίδας

Η ύπαρξη ενδομοριακών δεσμών H (εικόνα 2.11) μεταξύ των O-3-H και O-5 και μεταξύ των O-2-H και O-6 δύο διαδοχικών μονάδων γλυκόζης στο μακρομόριο της φυσικής κρυσταλλικής κυτταρίνης έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά και θεωρείται καθοριστική για τη διαμόρφωση της αλυσίδας της (Atalla, 1987; French et al., 1987).

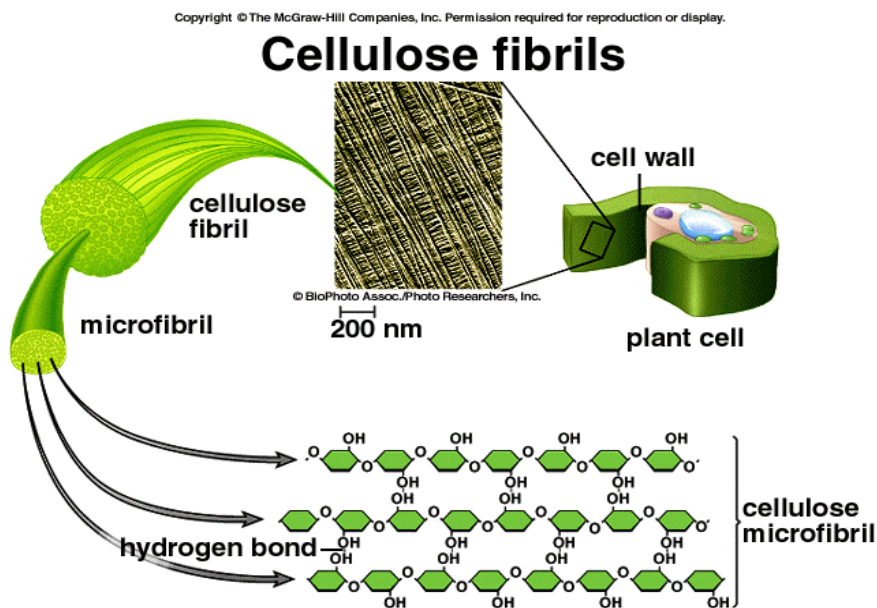
Οι δεσμοί αυτοί είναι υπεύθυνοι για την ακαμψία της αλυσίδας και σταθεροποιούν τη διαμόρφωση της κρυσταλλικής κυτταρίνης.

Οι αλυσίδες της κυτταρίνης, λόγω της χημικής τους σύστασης και της διαμόρφωσής τους, παρουσιάζουν ισχυρή τάση να συσσωματώνονται, δημιουργώντας περιοχές υψηλής τάξης (κρυσταλλικότητας). Η μοριακή βάση της τάξης αυτής είναι το εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου, τόσο των ενδομοριακών όσο και των διαμοριακών.

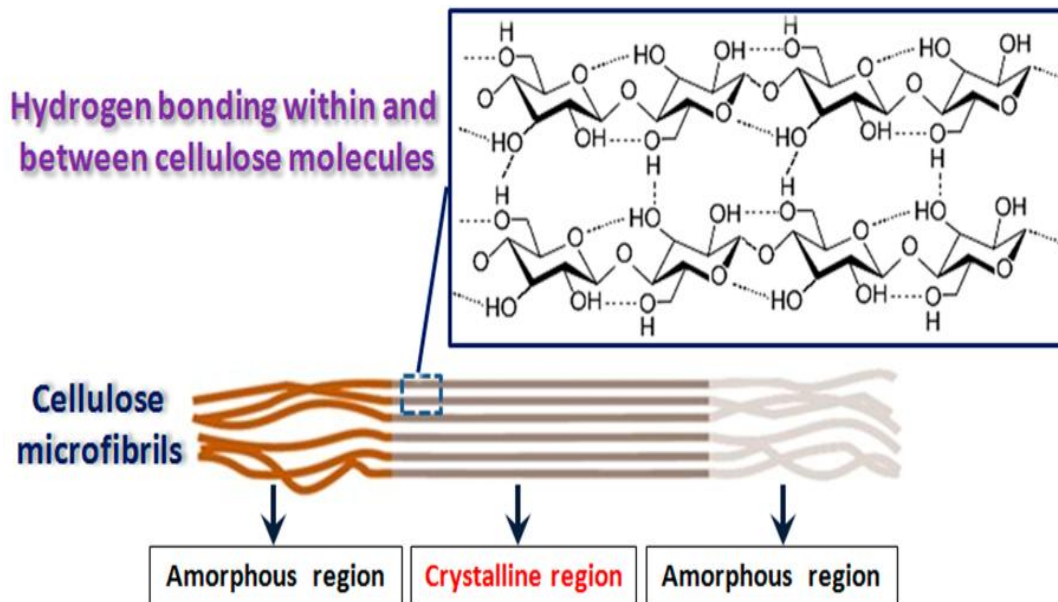
Οι αλυσίδες δημιουργούν ένα επίπεδο (a-b κρυσταλλογραφικό επίπεδο), όπου συγκρατούνται μαζί με δεσμούς υδρογόνου από το O-6-H της μιας αλυσίδας στο O-3 της άλλης (εικόνα 2.9).

Δεν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου στην κυτταρίνη ανάμεσα στα επίπεδα, μόνο ασθενείς δυνάμεις Van der Waals στην κατεύθυνση του c-άξονα (Blackwell et al., 1987; French et al., 1987; Klemm et al., 1998,εικόνα 2.9). Η συνένωση πολλών πολυμερικών αλυσίδων οδηγεί στο σχηματισμό μικροϊνιδίων, τα οποία με τη σειρά τους ενώνονται για να σχηματίσουν ίνες και με αυτό τον τρόπο η κυτταρίνη μπορεί να αποκτήσει κρυσταλλική δομή (εικόνα 2.8, 2.9)

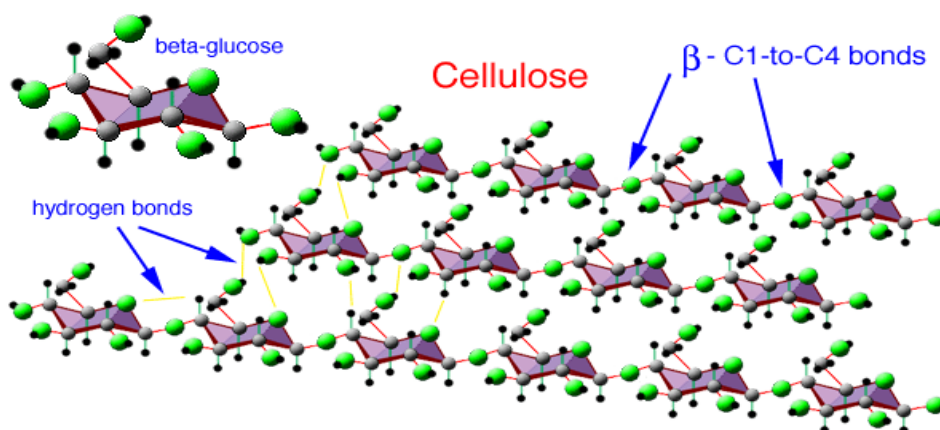
Τα ινίδια (fibrils) της κυτταρίνης δεν έχουν ομοιόμορφη σύσταση και αποτελούνται από περιοχές χαμηλής τάξης που εναλλάσσονται με περιοχές πολύ υψηλής κρυσταλλικής τάξης, μοντέλο θυσανωτού ινιδίου, fringed fibril model.(εικόνα 2.9, Klemm et al., 1998, pp. 15; Σιμιτζής, 2002, pp. 68). Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, μια αλυσίδα κυτταρίνης ελίσσεται μεταξύ περιοχών υψηλής κρυσταλλικότητας (μικροκρυσταλλίτες)περνώντας ενδιάμεσα από περιοχές (άμορφες περιοχές) χαμηλής κρυσταλλικότητας (Emsley et al., 1994).



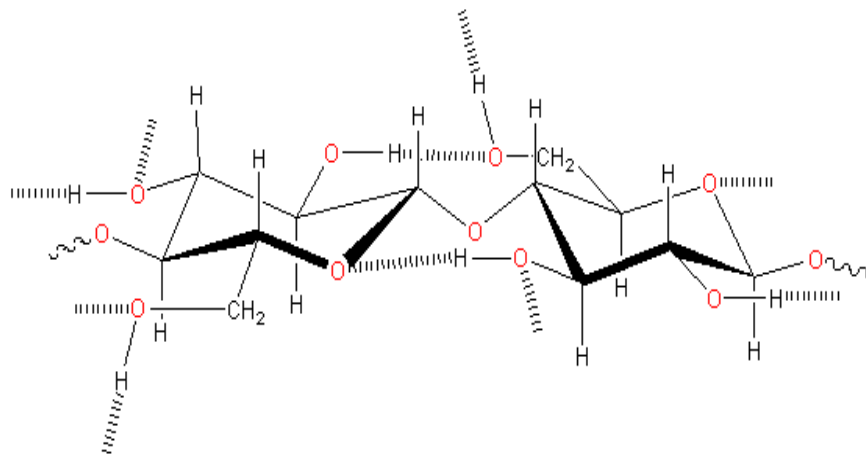
Εικόνα 2.8. Ίνες κυτταρίνης(Roberts, 1996)



Εικόνα 2.9. Ενδομοριακοί και διαμοριακοί δεσμοί Η της κυτταρίνης και κρυσταλλική και άμορφη κυτταρίνη (Roberts, 1996; Klemm et al., 1998).



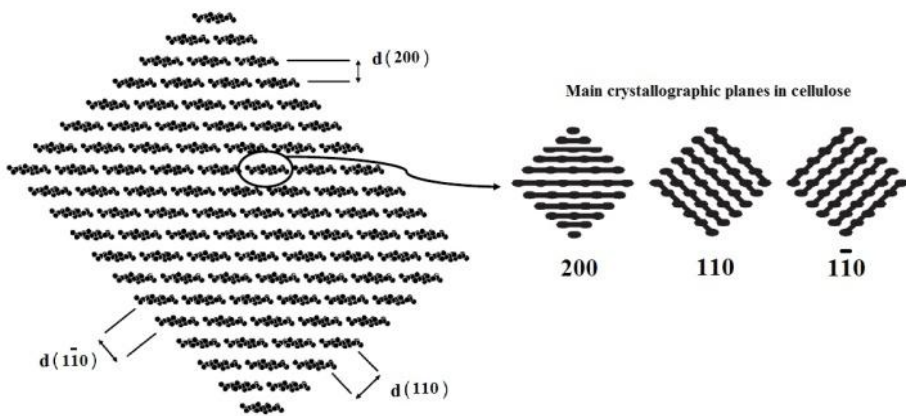
Εικόνα 2.10. Αλυσίδες δημιουργούν ένα επίπεδο και στη συνέχεια πολλά επίπεδα μαζί με δεσμούς υδρογόνου (cellulose.gi - generalbiomass.com)



Εικόνα 2.11. Ένα σκέλος της κυτταρίνης (διάπλαση I_α), δείχνει τους δεσμούς υδρογόνου (διακεκομμένη) εντός και μεταξύ των μορίων της κυτταρίνης (cellulose.gi – generalbiomass.com)

Στα σημεία εκείνα όπου ο παραλληλισμός των μακρομορίων της κυτταρίνης είναι μεγάλος σχηματίζονται οι κρυσταλλικές περιοχές. Οι υπόλοιπες περιοχές χαρακτηρίζονται ως άμορφες (εικόνα 2.9). Η ευκινησία των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές χαρίζει ευκαμψία στο χαρτί, ενώ η σταθεροποίηση των αλυσίδων στις κρυσταλλικές προσφέρει στην αντοχή και την ελαστικότητα (Roberts, 1996, Klemm et al., 1998).

Οι άμορφες περιοχές είναι πιο ευάλωτες στη χημική προσβολή, επειδή οι κρυσταλλικές δεν επιτρέπουν την είσοδο των μορίων των αντιδραστηρίων σε αυτές (Whitmore et al., 1994; Daniels, 1996; Klemm et al., 1998). Το σχετικό ποσοστό του πολυμερούς στις περιοχές υψηλής τάξης ονομάζεται βαθμός κρυσταλλικότητας. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας του φυσικού βαμβακιού είναι περίπου 60% και του σουλφιτικού ξυλοπολτού 50%.



Εικόνα 2.12. Κρυσταλλογραφικά επίπεδα κυτταρίνης

2.2.2. Ημικυτταρίνες

Ο όρος «ημικυτταρίνες» (Roberts, 1996) με την τεχνολογική του έννοια, περιλαμβάνει πολυσακχαρίτες (πολυμερή σακχάρων) πολλές φορές διακλαδισμένους με πολύ μικρότερα μοριακά βάρη από την κυτταρίνη που διαλύονται εν ψυχρώ σε 17,5% διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH).

Από χημική άποψη, οι ημικυτταρίνες χωρίζονται σε δύο υποομάδες:

- Πολυουρονικές ημικυτταρίνες: Άμορφοι πολυσακχαρίτες μικρού σχετικά μοριακού βάρους που αποτελούνται από μεθοξουρονικά οξέα (γλυκουρονικό και γαλακτουρονικό), πεντόζες (ξυλόζη, αραβινόζη) και εξόζες (γλυκόζη, γαλακτόζη). Συμμετέχουν μαζί με τη λιγνίνη στο πορώδες σύστημα που σχηματίζει τη μεσοκυτταρική ουσία και στηρίζει το φυτό.
- Κελλουλοζάνες: Πολυσακχαρίτες μικρού μοριακού βάρους που αποτελούνται από ένα ή το πολύ δύο απλά σάκχαρα (ξυλόζη, γλυκόζη, μανόζη). Συμμετέχουν μαζί με την κυτταρίνη στον σχηματισμό των ινών.

Οι ημικυτταρίνες παίζουν σημαντικό ρόλο στη διασύνδεση των ινών του χαρτιού κατά την κατασκευή του (Hon, 1981) αλλά ενεργούν ως φωτοευαίσθητοποιητές κατά την έκθεση του χαρτιού στο φως, απορροφώντας ενέργεια και πυροδοτώντας φωτοχημικές αντιδράσεις. Στο ξηρό ξύλο περιέχονται σε ποσοστό 20-30%. Είναι έντονα υγροσκοπικές και παρουσιάζουν υψηλή χημική δραστικότητα.

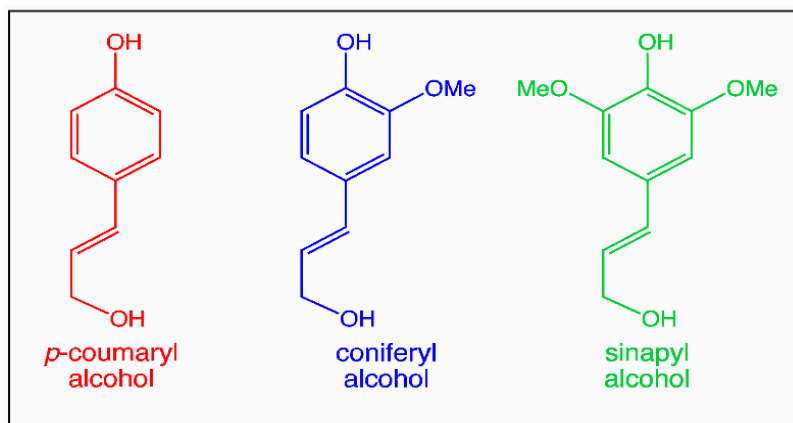
Η παρουσία των ημικυτταρινών στη φύση είναι στενά συνδεδεμένη με την παρουσία της κυτταρίνης και της λιγνίνης. Όλα τα ξυλώδη φυτά εκτός από κυτταρίνη περιέχουν ημικυτταρίνες και λιγνίνη.

Οι φυτικές ίνες που δεν περιέχουν λιγνίνη (πχ το βαμβάκι) δεν περιέχουν ούτε ημικυτταρίνες. Δρουν ως συγκολλητικές ουσίες και βοηθούν στο σχηματισμό ισχυρών δεσμών μεταξύ των ινών του χαρτιού. Κατά την πολτοποίηση όμως ένα μεγάλο μέρος των ημικυτταρινών απομακρύνεται με τα χημικά πολτοποίησης ενώ στη παραγωγή χημικής κυτταρίνης και παραγώγων της το σύνολο σχεδόν των ημικυτταρινών απομακρύνεται ως ανεπιθύμητα συστατικά.

Οι μοριακές ιδιότητες δεν επιτρέπουν στις ημικυτταρίνες να σχηματίσουν από μόνες τους μηχανικώς ισχυρά υλικά όπως συμβαίνει με την κυτταρίνη. Κύριος προσδιορισμός τους όπως και της λιγνίνης στο ξύλο φαίνεται να είναι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων των μικροϊνιδίων της κυτταρίνης. Μαζί με την λιγνίνη δρουν ως συγκολλητικές ουσίες και συγκρατούν τα μόρια και τα μικροϊνίδια της κυτταρίνης όπως και τα κύτταρα μεταξύ τους στη δόμηση του ξύλινου ιστού (Hon, 1981).

2.2.3. Λιγνίνη

Η φυσική λιγνίνη (Gellerstedt, 1996; Roberts, 1996), είναι ένα άμορφο τρισδιάστατο, σφαιρικό, αδιάλυτο, υψηλού μοριακού βάρους (>1000) πολυμερές που σχηματίζεται από τον πολυμερισμό κονιφερλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol) στα μαλακά ξύλα - κωνοφόρα, και κονιφερλικής αλκοόλης και σιναιπλικής αλκοόλης (coniferyl alcohol, sinaryl alcohol) στα σκληρά ξύλα, με μικρή συμμετοχή της π-κουμαρλικής αλκοόλης (p-coumaryl alcohol). Ο τρόπος πολυμερισμού των αλκοολών αυτών στο κυτταρικό τοίχωμα οδηγεί σε ένα ετερογενές, διακλαδισμένο και ενδοδιασυνδεδεμένο πολυμερές που περιέχει πληθώρα χημικά ενεργών ομάδων (Malesic et al., 2021), (εικόνα 2.14).



Εικόνα 2.13. Οι τρεις αρωματικές αλκοόλες που αποτελούν τις βασικές δομικές μονάδες της λιγνίνης (Roberts, 1996).

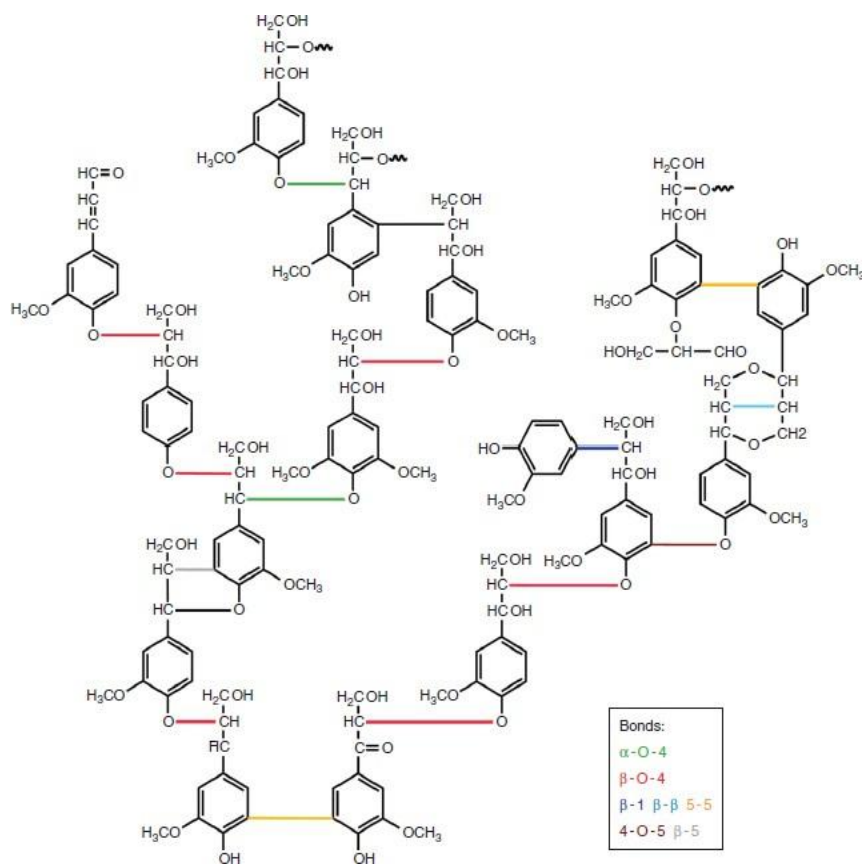
Η λιγνίνη είναι ευαίσθητη στην επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας και στην οξειδωτική δράση του οξυγόνου του αέρα που ακόμα και σε ελαφρά όξινες ή αλκαλικές συνθήκες οδηγεί στον σχηματισμό στιλβενίων, κινονών και άλλων ενώσεων με χρωμοφόρες ομάδες (Dence, 1996; Bukovsky, 1999; Havermans et al., 1997). Οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν έντονη απορρόφηση του μπλε φωτός με συνέπεια να εμφανίζονται κίτρινες. Η χρωματική αστάθεια της λιγνίνης κατά τη γήρανσή της είναι από τους κύριους λόγους που επιβάλλουν την αφαίρεση της από τους χαρτοπολτούς.

Το πρότυπο ISO 9706 (1994) (Information and documentation - Paper for documents - Requirements for permanence) επιτρέπει την παρουσία μικρής ποσότητας λιγνίνης, που αντιστοιχεί σε αριθμό K (k number) μικρότερο του 5. Πιο απλά τα διαφορετικά είδη χαρτιού έχουν διαφορετική αναλογία λιγνίνης και το χαρτί των εφημερίδων έχει συνήθως μεγαλύτερη ποσότητα. Φυσιολογικά η λιγνίνη έχει σκούρα απόχρωση αλλά όταν εκτίθεται στον αέρα ή στο φως του ήλιου γίνεται κίτρινη. Μόλις έρθει σε επαφή με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας αρχίζει και η διαδικασία της αλλαγής (εικόνα 2.16, με χαρακτηριστικότερα τα άκρα). Ακόμη και ύστερα από ελάχιστες ώρες στο φως και τον αέρα μια εφημερίδα θα αρχίσει να κιτρινίζει.

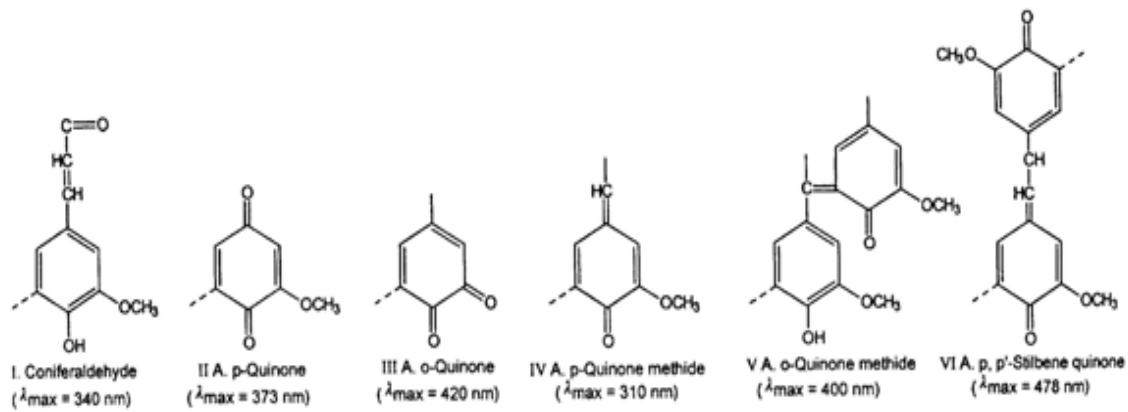
Η κατακράτηση της λιγνίνης είναι σημαντικό χαρακτηριστικό των σύγχρονων υψηλής απόδοσης μεθόδων πολτοποίησης. Η φυσική λιγνίνη είναι υδρόφοβη και ο τρόπος

με τον οποίο συνδέεται με τις ημικυτταρίνες κάνει το σύνολο λιγνίνης - ημικυτταρινών απροσπέλαστο στο νερό, εμποδίζοντας τη διάγκωσή του. Έτσι, υψηλό περιεχόμενο λιγνίνης πρέπει να αναμένεται ότι θα επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες του χαρτιού αυξάνοντας την ακαμψία των ινών, ελαττώνοντας τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών μεταξύ τους και παρεμποδίζοντας τη διάγκωσή τους (Hon, 1981; Malachowska,2020).

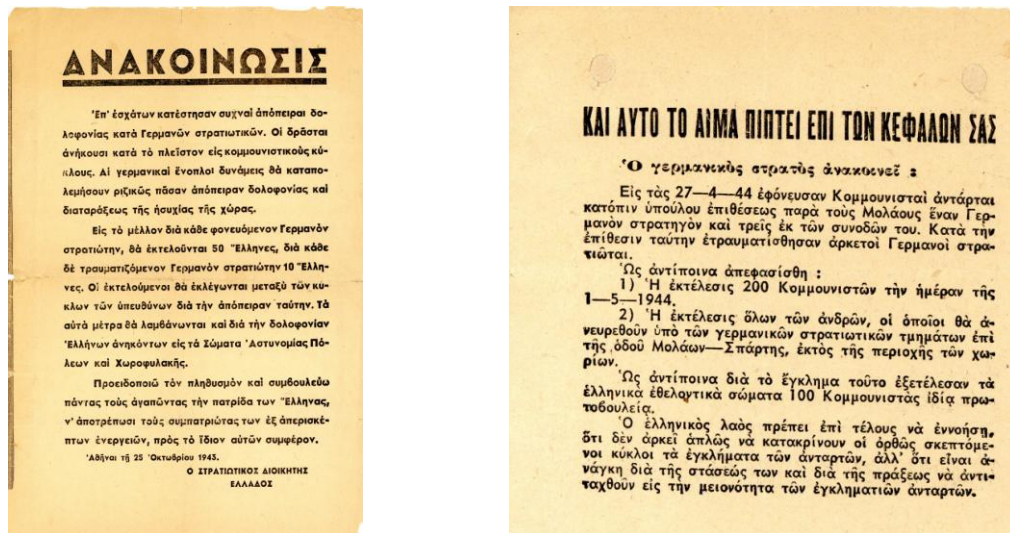
Φαίνεται πάντως ότι η λιγνίνη δεν επηρεάζει αρνητικά την ανθεκτικότητα στον χρόνο των μηχανικών πολτών. Αντίθετα δρα ως αντιοξειδωτικό, προστατεύοντας έτσι την κυτταρίνη (Zou et al., 1993; Schmidt et al., 1995; Begin et al.,1998). Γενικά, η λιγνίνη μπορεί να θεωρηθεί ότι λειτουργεί ως υλικό συγκόλλησης στις ίνες της κυτταρίνης προσφέροντας σταθερότητα και ακαμψία στο φυτό. Αν παρομοιάσουμε το φυτικό ιστό με το οπλισμένο σκυρόδεμα (το υλικό που χτίζονται οι σύγχρονες οικοδομές), τότε οι ίνες κυτταρίνης αντιστοιχούν στα σίδερα και η λιγνίνη στο τσιμέντο.



Εικόνα 2.14 . Χημικός τύπος Λιγνίνης με τους κυρίαρχους δεσμούς (Windeisen et al.,2012)



Εικόνα 2.15. Χρωμοφόρες ομάδες που είτε υπάρχουν στη φυσική ή μετασχηματισμένη από την πολυποίηση λιγνίνη είτε σχηματίζονται κατά την διάρκεια της γήρανσης του (Begin et al., 1998).



Εικόνα 2.16. Γερμανικές ανακοινώσεις 1943 για συμμόρφωση με τους κατακτητές, 1944 και για την εκτέλεση των 200 της Καισαριανής, κιτρινωμένες λόγω δράσης χρωμοφόρων ομάδων της λιγνίνης, Αρχείο ΚΚΕ, σπάνιες

2.2.4. Άλλα συστατικά του χαρτιού

Στο χαρτί μπορεί να περιέχονται και διάφορα πρόσθετα (Hon, 1981; Roberts, 1996; Shen et al., 2009) όπως:

- Υλικά επιβάρυνσης και επικάλυψης (fillers - coatings), каоλίνης, ανθρακικό ασβέστιο, οξειδιο του τιτανίου (Schwalbe, 1951; Beazley, 1991; Roberts, 1996). Χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν το βάρος και την αδιαφάνεια και για να μειώσουν το πορώδες του χαρτιού βελτιώνοντας έτσι την απόθεση των μελανιών εκτύπωσης και γραφής. Η χρήση τους προσδίδει λεία επιφάνεια, κατάλληλη για γραφή ή εκτύπωση. Την τελευταία εικοσιπενταετία με τη σταδιακή στροφή στην

παραγωγή αλκαλικού χαρτιού, καθιερώνεται η χρήση του ανθρακικού ασβεστίου, με εξαιρετικά αποτελέσματα τόσο στην απόδοση όσο και στην αντοχή στον χρόνο.

- Υλικά υδροφοβίωσης (sizing agents, sizing, size). Φυσικές ή συνθετικές ρητίνες, άμυλο, ζελατίνη (DeCew et al., 1951; Roberts, 1996). Ελαττώνουν την απορρόφηση των μελανιών και αδιαβροχοποιούν μερικά το χαρτί. Η παραγωγή όξινου χαρτιού (19^{ος} - 20^{ος} αιώνας) έχει συνδεθεί με τη χρήση φυσικής ρητίνης (κολοφώνιο [rosin], με κύριο συστατικό ένα οργανικό οξύ, το αβιετικό οξύ [abietic acid: C₂₀H₂₉COOH]). Για την παραγωγή σύγχρονου αλκαλικού χαρτιού χρησιμοποιείται συνήθως ASA (alkenyl succinic anhydride) ή AKD (alkyl ketene dimmer) (Crouse & Wimer, 1991).
- Στυπτηρία K-Al, κοινώς στύψη [Alum: K₂SO₄.Al₂(SO₄)₃.24H₂O] ή Θεικό Αργίλιο [Papermakers Alum: Al₂(SO₄)₃], (DeCew et al., 1951; Roberts, 1996). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την καθίζηση των ρητινών. Για αιώνες θεωρήθηκε ότι η χρήση τους αποτελούσε τη λύση σε κάθε πρόβλημα που παρουσιαζόταν κατά την παραγωγή του χαρτιού. Στη χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών (El-Saied et al., 1998).
- Διάφορες χρωστικές (Laughlin et al., 1951).
- Ενισχυτικά λαμπρότητας (optical brighteners, μπλε χρωστικές ή φθορίζουσες ουσίες). Χρησιμοποιούνται για να βελτιώνουν τη λαμπρότητα χαρτιών που αλλιώς θα εμφανίζονταν υποκίτρινου χρώματος. Η χρήση τους δεν επιταχύνει τη γήρανση του χαρτιού, αλλά συνιστάται η αποφυγή της χρήσης τους σε χαρτί υψηλής ποιότητας. (Leclerc et al., 1992).

Ως προσμείξεις και ακαθαρσίες μπορεί επίσης να περιέχονται:

- Ιόντα βαρέων μετάλλων (κυρίως Fe, Cu). Πολύ βλαπτικά, καταλύουν την οξείδωση της κυτταρίνης (Shahani et al., 1986).
- Ανθρακικό ασβέστιο και ανθρακικό μαγνήσιο. Προέρχονται από τη σκληρότητα των νερών επεξεργασίας ή από την κατεργασία των κουρελιών (πρώτη ύλη για την κατασκευή χαρτιού μέχρι το τέλος του 18ου αιώνα) με υδροξείδιο του ασβεστίου. Στην παρουσία τους κυρίως αποδίδεται η άριστη αντοχή στον χρόνο πολλών ιστορικών χαρτιών (Barrett, 1989; Waterhouse et al., 1991).

2.3. Μικροδομή του χαρτιού

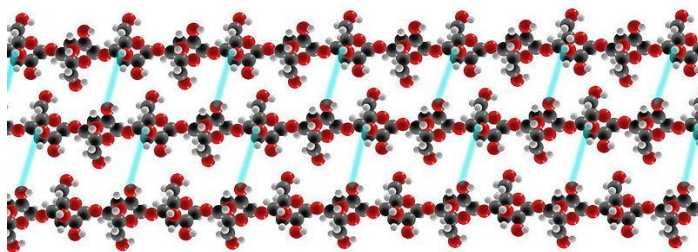
Πληροφορίες για τη μικροδομή και τη μορφολογία του χαρτιού λαμβάνονται σήμερα με την ηλεκτρονική αλλά και με την οπτική μικροσκοπία. Η μικρότερη μορφολογική μονάδα του χαρτιού θεωρείται ότι είναι το μικροϊνίδιο της κυτταρίνης (microfibril), εικόνα 2.18.

Μελέτες με ηλεκτρονική μικροσκοπία και WAXS δείχνουν ότι η διάμετρος του κυμαίνεται μεταξύ 3 - 20 nm, ανάλογα με την προέλευση της κυτταρίνης. Τα μικροϊνίδια συσσωματώνονται σε μακρο-ινίδια με διάμετρο της τάξης των μm. Μικρό- και μακρο-ινίδια αποτελούν της δομικές μονάδες του κυτταρικού τοιχώματος της ίνας (fiber) της κυτταρίνης.

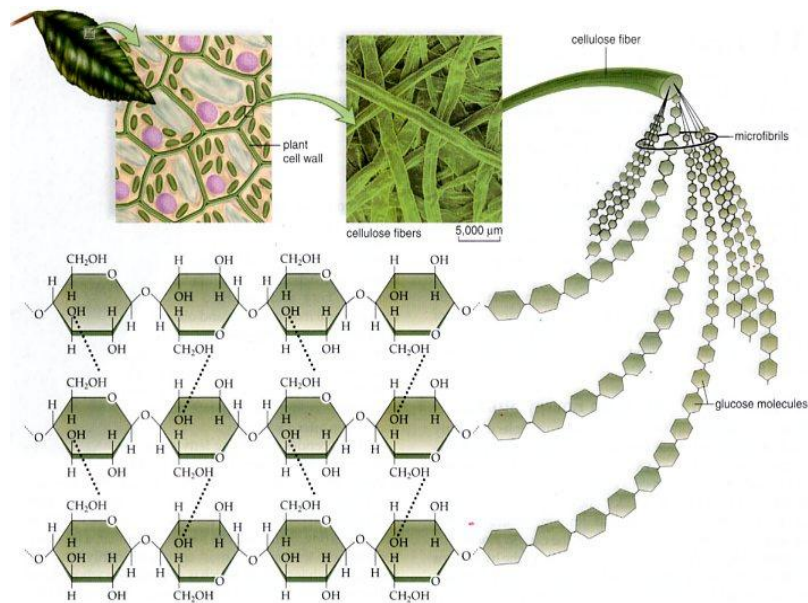
Το κυτταρικό τοίχωμα χαρακτηρίζεται από στρώματα ινιδίων διαφορετικής υφής και δόμησης, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.17 για ίνες κυτταρίνης βαμβακιού και ελάτου που έχει αφαιρεθεί η λιγνίνη. Το τελικό σχήμα και οι διαστάσεις των ινών της κυτταρίνης στο χαρτί καθορίζονται από το βαθμό και τον τρόπο της επεξεργασίας τους. Οι ίνες της κυτταρίνης συμπλέκονται μεταξύ τους και συγκρατούνται με δεσμούς υδρογόνου. Επειδή το μήκος των δεσμών αυτών είναι της τάξεως μόνο μερικών νανομέτρων, οι δύο επιφάνειες θα πρέπει να πλησιάσουν πολύ ή μια την άλλη ώστε να πραγματοποιηθεί ο δεσμός. Η προσέγγιση αυτή επιτυγχάνεται με τη δράση των δυνάμεων επιφανειακής τάσης, κατά το τελικό στάδιο της εξάτμισης του νερού. (Weatherwax, 1977; Lindsay, 1993; Weise et al, 1996; Haggkvist et al., 1998; Kato et al., 1999; Moropoulou et al., 2003).

Ανακεφαλαιώνοντας, ένα φύλλο χαρτιού αποτελείται από ίνες κυτταρίνης συνδεδεμένες μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, που ανάλογα με το βαθμό που έχουν «χτυπηθεί» παρουσιάζουν διάφορες διαβαθμίσεις διαχωρισμού σε ινίδια. Η ίνα της κυτταρίνης είναι ουσιαστικά ένα κύτταρο της αρχικής φυτικής ύλης από το οποίο έχουν αφαιρεθεί διάφορα συστατικά που δεν επιτρέπουν καλή διασύνδεση (π.χ. λιγνίνη, μεγάλο ποσό ημικυτταρινών).

Η κάθε ίνα αποτελείται από μακρο- και μικρο- ινίδια τα οποία συνδυάζονται σε συγκεκριμένες μορφολογικές αρχιτεκτονικές, ανάλογα με το μέρος του κυτταρικού τοιχώματος που ανήκουν. Ένα μικρο-ινίδιο αποτελείται από αλυσίδες κυτταρίνης που διατάσσονται με διαφορετικούς βαθμούς τάξης, σχηματίζοντας έτσι άμορφες ή κρυσταλλικές περιοχές, εικόνα 2.19.



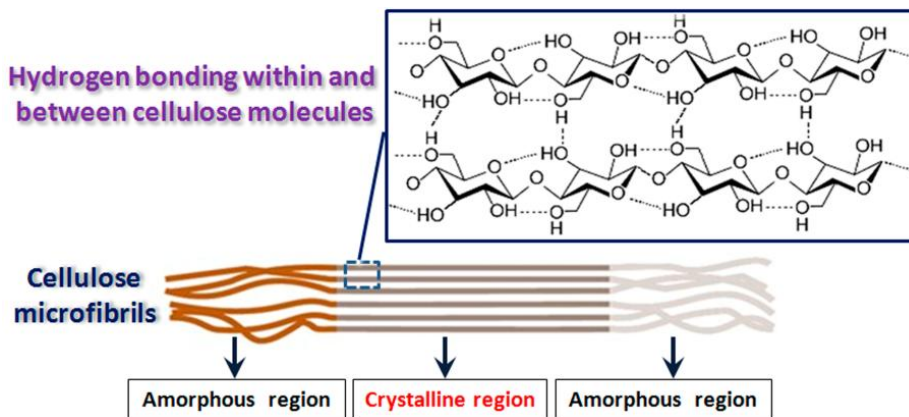
Εικόνα 2.17. Μια τριπλή πτυχή της κυτταρίνης που δείχνει τους δεσμούς υδρογόνου (κυανές γραμμές) μεταξύ των σκελών της γλυκόζης (Struct. of cellulose www.joostdevree.nl/shtmls/cellulose.shtml)



Εικόνα 2.18: Τυπική δομή ίνας κυτταρίνης (www.joostdevree.nl/shtmls/cellulose.shtml)

Χαρακτηριστικό στοιχείο της μικροδομής της κυτταρίνης και του χαρτιού είναι και το σύστημα των πόρων, τριχοειδών, διακένων και ρωγμών που παρουσιάζει (εικόνα 2.17, 2.18).

Ο συνολικός όγκος των πόρων και η κατανομή τους εξαρτώνται πολύ από τη διόγκωση και την ξήρανση της κυτταρίνης (Klemm et al., 1998).



Εικόνα 2.19. Οι κρυσταλλικές και οι άμορφες περιοχές στην ίνα της κυτταρίνης (<https://www.sciencefacts.net/cellulose.html>)

2.4.Ιδιότητες του χαρτιού

Η καθαρή φυσική κυτταρίνη είναι ένα πολύ σταθερό υλικό από χημική άποψη. Δεν ισχύει το ίδιο για την ακάθαρτη και χημικά ή και μηχανικά τροποποιημένη κυτταρίνη που συνήθως υπάρχει στο χαρτί. Έτσι, η μελέτη της φθοράς και των ιδιοτήτων του χαρτιού πρέπει να περιλαμβάνει τη μελέτη της κυτταρίνης αλλά και των προσμείξεων και των προσθέτων που απαντούν στο χαρτί. Οι ιδιότητες χαρτιού από καθαρή κυτταρίνη ταυτίζονται με τις ιδιότητες της κυτταρίνης, όπως αυτές επηρεάζονται από την παρουσία ιχνών διαφόρων προσμείξεων και ακαθαρσιών (ιχνών ημικυτταρινών και λιγνίνης, χημικών και ιόντων μετάλλων από την επεξεργασία του χαρτοπολτού, διάφορα πρόσθετα) και τις διαδικασίες παραγωγής.

Χαρτιά με σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, ημικυτταρινών και προσθέτων έχουν τις βασικές ιδιότητες της κυτταρίνης, οι οποίες όμως είναι δυνατόν να επηρεάζονται σημαντικά από τις υπάρχουσες ξένες ύλες. Εδώ πρέπει να αναφερθεί ότι από τον ίδιο χαρτοπολτό (κυτταρίνη ίδιας χημικής σύστασης) είναι δυνατόν να κατασκευαστούν χαρτιά με πολύ διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, ανάλογα με τον τρόπο προετοιμασίας, απόθεσης και διασύνδεσης των ινών της κυτταρίνης. Έτσι, η χημική σύσταση δεν αρκεί για να χαρακτηριστεί ένας συγκεκριμένος τύπος χαρτιού (Wilson et al., 1955; Vibert et al., 2024). Πορείες αποικοδόμησης που θεωρείται ότι λαμβάνουν χώρα μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, συμβαίνουν και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με πολύ αργούς ρυθμούς με αποτέλεσμα για μεγάλα χρονικά διαστήματα φύλαξης οι πορείες αυτές να συμμετέχουν σημαντικά στη φθορά όλων των τύπων ιστορικού χαρτιού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΦΘΟΡΑΣ

Η καθαρή κυτταρίνη είναι ένα πολύ σταθερό υλικό από χημική άποψη. Δεν ισχύει το ίδιο για την ακάθαρτη και χημικά ή και μηχανικά τροποποιημένη κυτταρίνη που συνήθως υπάρχει στο χαρτί. Έτσι, η μελέτη της φθοράς και των ιδιοτήτων του χαρτιού πρέπει να περιλαμβάνει τη μελέτη της κυτταρίνης αλλά και των προσμείξεων και των προσθέτων που βρίσκονται στο χαρτί.

Οι ιδιότητες του χαρτιού από (σχεδόν αλλά ποτέ απόλυτα) καθαρή κυτταρίνη ταυτίζονται με τις ιδιότητες της κυτταρίνης, όπως αυτές επηρεάζονται από την παρουσία ιχνών διαφόρων προσμείξεων και ακαθαρσιών (ιχνών ημικυτταρινών και λιγνίνης, χημικών και ιόντων μετάλλων από την επεξεργασία του χαρτοπολτού, διάφορα πρόσθετα) και τις διαδικασίες παραγωγής.

Χαρτιά με σημαντικές ποσότητες λιγνίνης, ημικυτταρινών και προσθέτων έχουν τις βασικές ιδιότητες της κυτταρίνης, οι οποίες όμως είναι δυνατόν να επηρεάζονται σημαντικά από τις υπάρχουσες ξένες ύλες (Vibert et al., 2024).

3.1.Υδρόλυση της κυτταρίνης

Η υδρόλυση της κυτταρίνης αποτελεί τον κύριο τρόπο χημικής φθοράς του ιστορικού χαρτιού. Η υδρόλυση καταλύεται από οξέα, βάσεις και ένζυμα και αποτελεί τον κύριο μηχανισμό αποικοδόμησης της κυτταρίνης στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές τεχνητής γήρανσης.

Αν DP_0 και DP_t είναι οι βαθμοί πολυμερισμού της κυτταρίνης κατά την έναρξη της υδρόλυσης και μετά πάροδο χρονικού διαστήματος t αντίστοιχα, η εξίσωση (1) περιγράφει την εξέλιξη της υδρόλυσης (Krassig et al.,1961; Michie et al., 1961; Fung, 1969; Shafizadeh et al.,1979; Marx et al., 1981; Fellers et al., 1989; Lee et al., 1989; Emsley et al., 1994; Zou et al., 1994; Hill et al., 1995; Zou et al., 1996; Klemm et al., 1998; Kolar et al., 2005; Gilbert et al., 2009)

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} = k \cdot t \quad (1)$$

Έχει αποδειχτεί ότι αν με $\delta\%$ παριστάνεται το ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που έχουν υδρολυθεί μέσα σε χρόνο t , τότε το $\delta\%$ συνδέεται με τον βαθμό πολυμερισμού της κυτταρίνης με την εξίσωση (2) :

$$\delta\% = 100 \cdot \left(\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_0} \right) \quad (2)$$

Ο συνδυασμός των εξισώσεων (1) και (2) οδηγεί στην εξίσωση (3), η οποία δείχνει ότι το ποσοστό των γλυκοζιτικών δεσμών που υδρολύονται μέσα σε χρόνο t , είναι ανάλογο του χρόνου αυτού (δηλαδή ότι η γραφική παράσταση του $\delta\%$ με τον χρόνο t είναι ευθεία.

$$\delta\% = \kappa \cdot t \quad (3)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις, k και κ είναι σταθερές, και $\kappa = 100 k$.

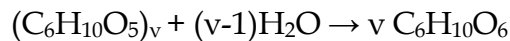
Οι εξισώσεις (1) και (3) ισχύουν για το αρχικό στάδιο της υδρόλυσης της κυτταρίνης ($\delta\%$ μικρότερο από 0,6-1%), στο τέλος του οποίου το χαρτί έχει χάσει τελείως τη χρηστική του αντοχή. Έτσι, οι εξισώσεις αυτές περιγράφουν τη φθορά του χαρτιού για το διάστημα που αφορά τη συντήρηση και τη διατήρησή του, αφού μετά το τέλος του διαστήματος αυτού το χαρτί δεν μπορεί να λειτουργήσει ως υπόστρωμα πληροφορίας έχοντας χάσει όλη τη χρηστική του αντοχή.

Οι εξισώσεις αυτές περιγράφουν την υδρόλυση της κυτταρίνης, ανεξάρτητα αν αυτή οφείλεται σε όξινη, αλκαλική, θερμική, φωτοχημική, φωτολυτική ή

ενζυματική υποβάθμιση (Feller et al., 1986; Klemm et al., 1998; Zervos, 2010). Η ισχύς του γραμμικού μοντέλου αυτού είναι γενική, αφού έχει βρεθεί ότι ισχύει ακόμα και για τη θερμική γήρανση του χαρτιού που χρησιμοποιείται για τη μόνωση των καλωδίων σε μετασχηματιστές υψηλής ισχύος μέσα σε ορυκτέλαιο (Emsley et al., 1994; Hill et al., 1995; Vibert et al., 2024).

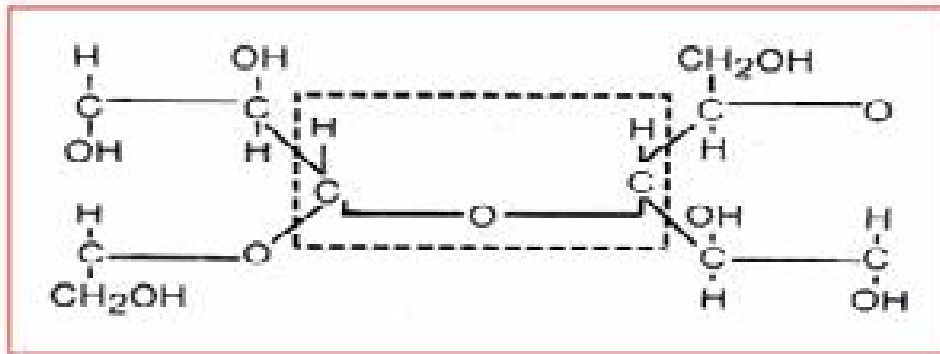
3.2. Όξινη Υδρόλυση

Η όξινη υδρόλυση αποτελεί τον βασικό μηχανισμό χημικής φθοράς του χαρτιού. Τα ισχυρά ανόργανα οξέα όπως το υδροχλωρικό (HCl) και το θειικό (H₂SO₄) προσβάλλουν την κυτταρίνη και αν αυτά είναι πυκνά και θερμά η προσβολή μπορεί να φτάσει μέχρι την πλήρη υδρόλυση (όξινη υδρόλυση):



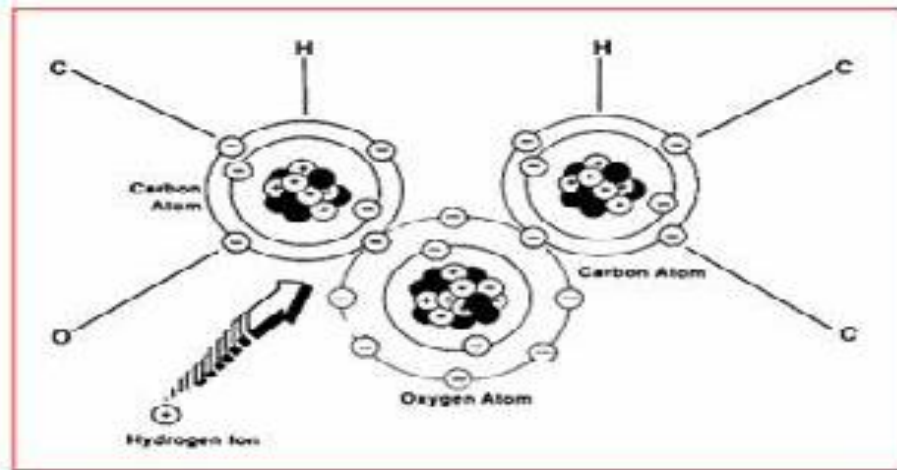
Αραιά ή ασθενή οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και την ισχύ του οξέος μπορούν να υδρολύσουν μερικά την κυτταρίνη και έτσι να μειώσουν το μήκος των μακρομορίων της ελαττώνοντας παράλληλα την αντοχή και την ελαστικότητα του χαρτιού και αυξάνοντας την ψαθυρότητά του (Sistach, 1996). Τα προϊόντα μερικής υδρόλυσης ονομάζονται υδροκυτταρίνες (Saeman et al., 1963) και αποτελούνται από μόρια κυτταρίνης με μικρότερο βαθμό πολυμερισμού από την αρχική (Whitmore et al., 1994). Κάθε σχάση του γλυκοζιτικού δεσμού παράγει ένα νέο ανάγον άκρο (ομάδα καρβονυλίου ή ημιακεταλική ομάδα).

Ο μηχανισμός της όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (εικόνα 3.2 και 3.3) περιλαμβάνει 3 βήματα:

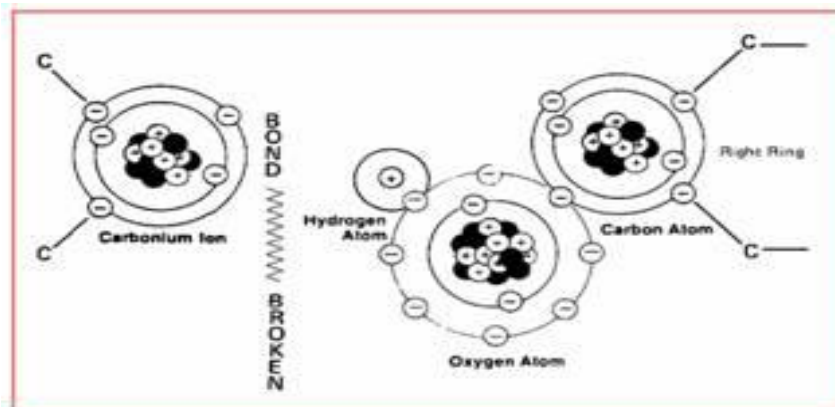


Εικόνα 3.1: Γλυκοζιτικός δεσμός κυτταρίνης.

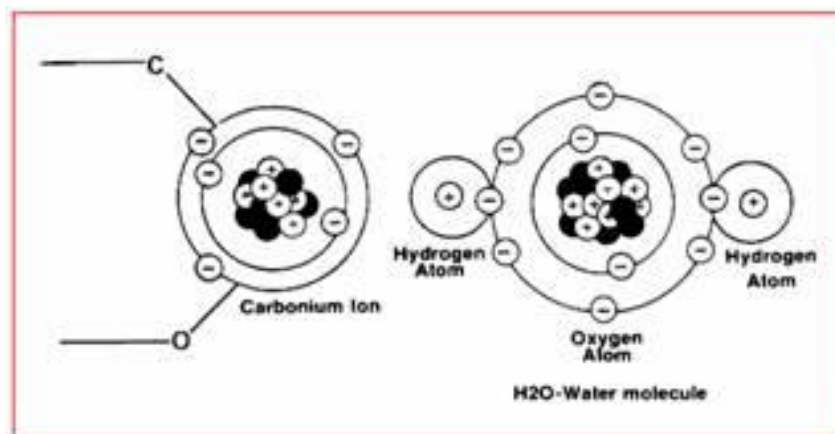
- Τη γρήγορη πρωτονίωση του Ο του δακτυλίου ή του γλυκοζιτικού δεσμού
- Το σχηματισμό κατιόντος
- Την προσθήκη και ετερολυτική διάσπαση ενός μορίου νερού, έτσι ώστε μια ομάδα υδροξυλίου να αντικαταστήσει την ομάδα -OR με ταυτόχρονη αναγέννηση του H⁺. Κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων την ετερογενούς υδρόλυσης της κυτταρίνης, η θραύση των αλυσίδων συμβαίνει στις άμορφες περιοχές.

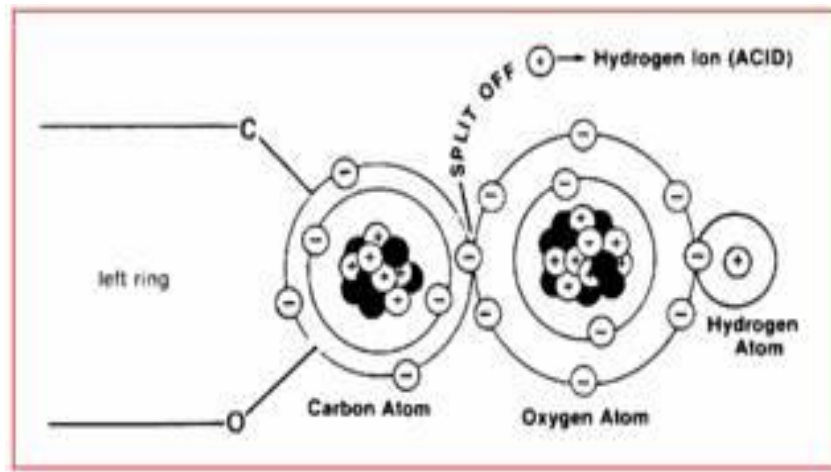


Εικόνα 3.2 : πρωτονίωση (H^+) του O του γλυκοζιτικού δεσμού (Whitmore et al., 1994).



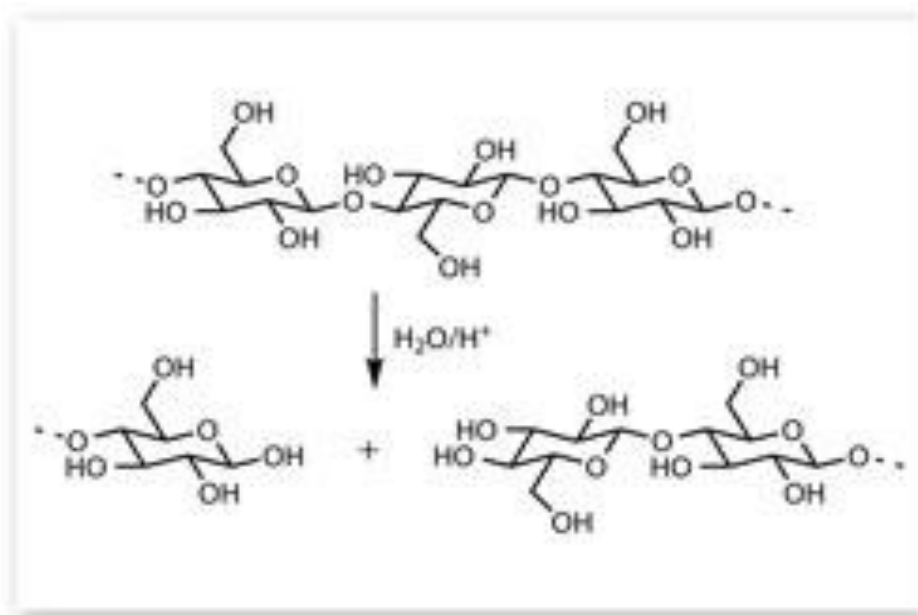
Εικόνα 3.3: Σπάσιμο του δεσμού και σχηματισμός κατιόντος.

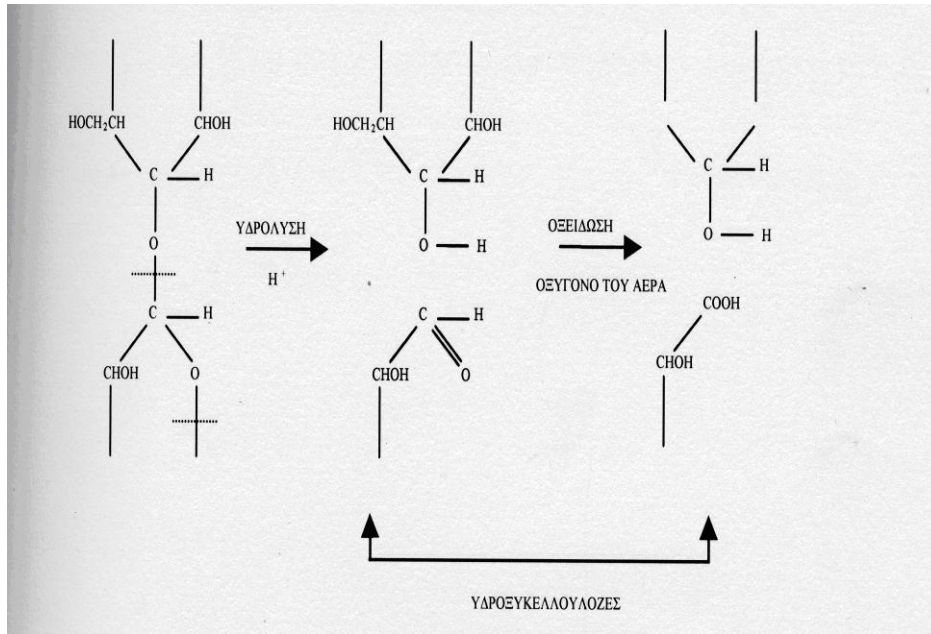




Εικόνα 3.4 : προσθήκη και ετερολυτική διάσπαση ενός μορίου νερού (Whitmor et al., 1994)..

Κατά τη διάρκεια των αρχικών σταδίων της ετερογενούς υδρόλυσης της κυτταρίνης, η θραύση των αλυσίδων συμβαίνει στις άμορφες περιοχές. Η ελάττωση του μήκους των αλυσίδων ελαττώνει την εμπλοκή τους, αυξάνει τη δυνατότητα κίνησης και περιστροφής τμημάτων τους και τελικά ευνοεί την κρυστάλλωση τους. Έτσι, πιστεύεται ότι η υδρόλυση της κυτταρίνης μπορεί να προκαλέσει αύξηση του ποσοστού των κρυσταλλικών περιοχών, ελαττώνοντας παράλληλα την ελαστικότητα του χαρτιού (Graminski, 1970).





Εικόνα 3.5: Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης της κυτταρίνης (Zou et al., 1996)..

Στα όξινα χαρτιά η ταχύτητα της υδρόλυσης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε ουδέτερα ή αλκαλικά χαρτιά (Arney et al., 1981, Zou et al., 1996). Αύξηση της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας επιταχύνουν την υδρόλυση της κυτταρίνης (Browning et al., 1968; Roberson, 1976; Arney et al., 1979; Graminski et al., 1979; Wilson et al., 1979; Zou et al., 1994; Zou et al., 1996).

Η επίδραση της αύξησης της υγρασίας οφείλεται στο γεγονός ότι το νερό αποτελεί ένα από τα αντιδρώντα της αντίδρασης υδρόλυσης. Το ίδιο το όνομα της αντίδρασης εξάλλου φανερώνει τη συμμετοχή του νερού: υδρόλυση = ύδωρ (νερό) + λύση (σπάσιμο).

Για την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης ισχύουν τα εξής:

Πλήρης υδρόλυση:

- δεν αφορά τη συντήρηση και τη διατήρηση του χαρτιού, αλλά τη βιομηχανία
- προκαλείται διάσπαση όλων των δεσμών και
- το μακρομόριο της κυτταρίνης διασπάται ολοκληρωτικά σε μόρια γλυκόζης

Μερική υδρόλυση:

- αφορά τη συντήρηση και τη διατήρηση του χαρτιού
- προκαλείται διάσπαση μερικών δεσμών και
- το μακρομόριο της κυτταρίνης διασπάται σε μικρότερα μόρια κυτταρίνης (δηλ. που το καθένα αποτελείται από λιγότερα μόρια γλυκόζης ή αλλιώς έχει μικρότερο βαθμό πολυμερισμού)

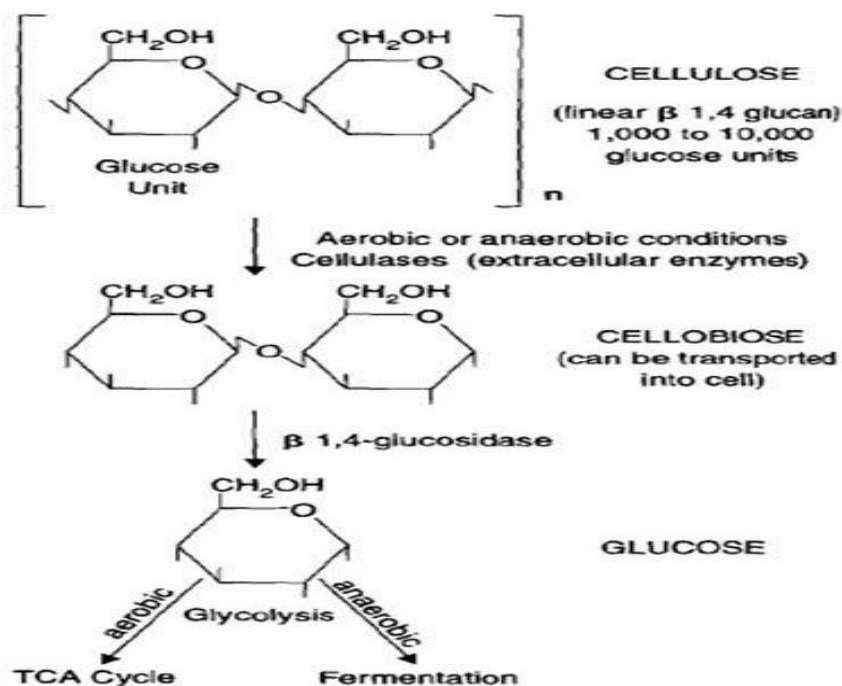
3.3 Ενζυματική υδρόλυση

Η ενζυματική υδρόλυση της κυτταρίνης είναι αποτέλεσμα της δράσης των ενζύμων που κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού εκκρίνονται συνήθως από

μικροοργανισμούς. Τα ένζυμα είναι πρωτεΐνες περίπλοκης δομής και χημικής σύστασης που εξειδικεύονται στην καταλυτική διάσπαση μιας συγκεκριμένης οργανικής χημικής ουσίας.

Η ενζυματική διάσπαση της κυτταρινικής αλυσίδας μπορεί να πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο σε αραιά υδατικά συστήματα στην περιοχή pH 4-9, κατά προτίμηση σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH περίπου 5 και συγκεντρώσεις του κυτταρινικού υποστρώματος μεταξύ 1 και 10% και των ενζυματικών πρωτεϊνών περίπου στο 1% του υποστρώματος (Klemm et al., 1998). Ο καταλύτης (ένζυμο) δεν αποτελείται από ένα σαφώς καθορισμένο μόριο, αλλά από ένα πολυενζυμικό σύστημα πολλών ειδών πρωτεϊνών που παρουσιάζουν συνεργιστικό αποτέλεσμα αλλά διαφορετική επίδραση στην κυτταρινική αλυσίδα.

Τα κύρια συστατικά ενός τέτοιου πολυενζυμικού συστήματος είναι: οι ενδογλυκανάσες (διασπούν το μακρομόριο σε τυχαία σημεία), οι εξωγλυκανάσες (ή κελλοβιοϋδρολάσες, αποκόπτουν μόρια κελλοβιόζης από τα άκρα της αλυσίδας) και οι β-1,4-γλυκοζιδάσες (κελλοβιάσες, διασπούν μόρια κελλοβιόζης σε γλυκόζη). Όπως συμβαίνει σε όλες τις ετερογενείς αντιδράσεις της κυτταρίνης, ο μικρός βαθμός κρυσταλλικότητας, η χαμηλή τάξη και η διόγκωση του υποστρώματος επιταχύνουν την αντίδραση υδρόλυσης.



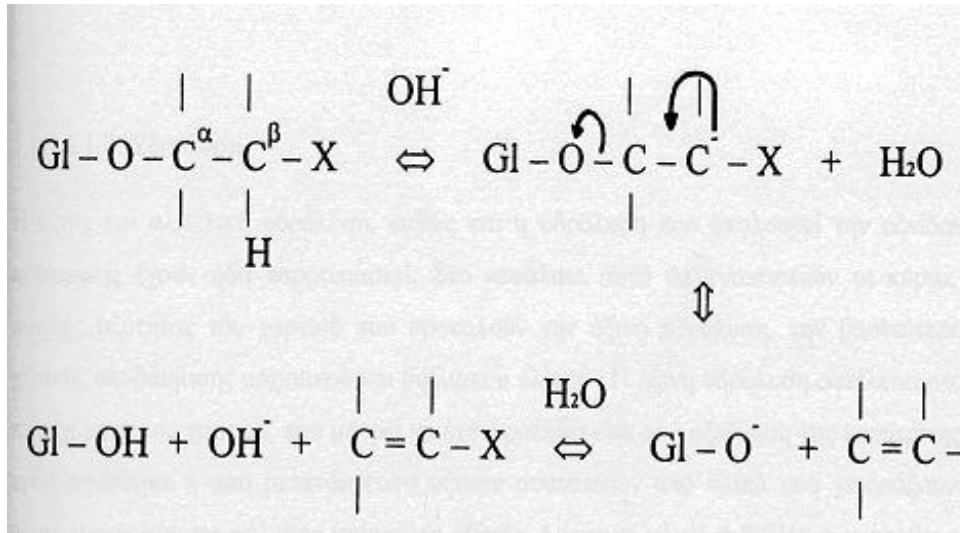
Εικόνα 3.6. Ενζυματική υδρόλυση κυτταρίνης(Klemm et al., 1998).

3.4 Αλκαλική Υδρόλυση - Επίδραση αλκαλίων, αλκαλικού pH

Κυτταρίνη με βαθμό πολυμερισμού μεγαλύτερο από 350 επηρεάζεται λίγο από τα αλκάλια. Μικρότερα μόρια μπορεί να καταστραφούν. Η α-κυτταρίνη (κυτταρίνη με υψηλό βαθμό πολυμερισμού) υδρολύεται μόνο με πυκνά θερμά αλκάλια. Οι ημικυτταρίνες είναι ευαίσθητες και έναντι των ψυχρών αραιών αλκαλίων (Bansa et al., 1999). Η επίδραση αλκαλίων, κυρίως του καυστικού νατρίου (NaOH) διογκώνει την κυτταρίνη, προκαλεί αύξηση του ποσοστού των άμορφων περιοχών και μεταβάλλει το κρυσταλλικό της πλέγμα (Klemm et al., 1998).

Γενικά υπάρχουν 4 μηχανισμοί επίδρασης των αλκαλίων στην κυτταρίνη χωρίς τη συνέργεια του ατμοσφαιρικού οξυγόνου (Richards, 1963; Lai, 2001).

- **Αποικοδόμηση από το ανάγον άκρο** (peeling reaction) (Richards, 1963; Golova et al., 1973; Gentile et al., 1987): Συμβαίνει σε σχετικά ήπιες συνθήκες και είναι η κύρια αντίδραση μέχρι τους 150°C. Το τελευταίο μόριο γλυκόζης στο μακρομόριο της κυτταρίνης (το ανάγον άκρο) αποσπάται και μετατρέπεται σε μίγμα όξινων προϊόντων. Αυτός ο μηχανισμός οδηγεί σε σταδιακή ελάττωση του μήκους των αλυσίδων της κυτταρίνης και συνεχίζεται μέχρις ότου το μόριο γλυκόζης στο ανάγον άκρο υποστεί μια ενδομοριακή ανακατάταξη σε οξύ ενώ είναι ακόμα συνδεδεμένο στην αλυσίδα (stopping reaction). Το όξινο αυτό άκρο σταθεροποιεί το μόριο της κυτταρίνης (Richards, 1963; Golova et al., 1973).
- **Αλκαλική υδρόλυση των γλυκοζιτικών δεσμών** (Richards, 1963; Golova et al., 1973): Απαιτεί σχετικά δραστικότερες συνθήκες (π.χ. πυκνό διάλυμα βάσης στους 170°C). Κάθε διάσπαση παράγει ένα νέο ανάγον άκρο στο ένα τμήμα του μορίου της κυτταρίνης που μπορεί να αποικοδομηθεί με τον μηχανισμό που περιγράφηκε παραπάνω.
- **Διάσπαση των οξοκυτταρινών** (οξειδωμένων κυτταρινών) που περιέχουν καρβονύλια (Richards, 1963; εικόνα 3.7). Η αντίδραση αυτή συμβαίνει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις βάσης. Πιστεύεται ότι ο μηχανισμός αυτός είναι ο κύριος μηχανισμός φθοράς σε ιστορικό χαρτί που περιέχει πάντα καρβονυλομάδες λόγω της οξείδωσης του, το οποίο έχει υποστεί αποξίνιση σε υψηλό τελικό pH (Bicchieri et al., 1996; Ahn et al., 2012).
- **Σε υψηλές θερμοκρασίες (>200°C)**, η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης ακολουθεί περίπλοκους μηχανισμούς διάσπασης και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίγματος οξέων χαμηλού μοριακού βάρους (π.χ. μυρμηκικού, οξικού, γλυκολικού και γαλακτικού οξέος) (Richards, 1963).



Εικόνα 3.7. Μηχανισμός β-αλκοξυ-απόσπασης. Το H στη θέση β του αλκοξειδίου, λόγω του ισχυρού (αρνητικού επαγωγικού φαινομένου) της ηλεκτραρνητικής ομάδας X (που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι καρβονύλιο, >C=O) είναι ελαφρά όξινο και μπορεί να αποσπαστεί σαν H⁺ κατά την επίδραση μιας βάσης (Αλεξάνδρου κ.ά., 1981).

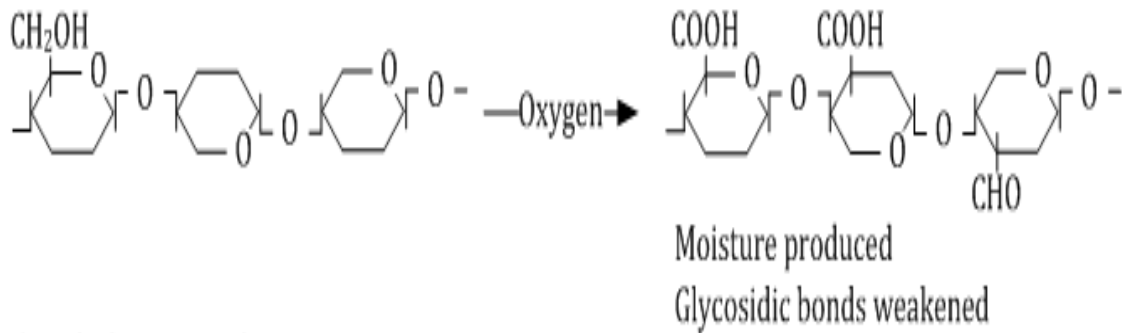
3.5. Οξείδωση

Το οξυγόνο του αέρα καθώς και διάφορα οξειδωτικά μέσα (π.χ. λευκαντικά) προκαλούν οξείδωση των υδροξυλίων (-OH) της κυτταρίνης (με ή χωρίς ταυτόχρονη διάνοιξη του δακτυλίου) σε :

- αλδεΐδομάδες (-CH=O) και κετονομάδες (>C=O) (ανάγουσες οξυκυτταρίνες). Οι ομάδες αυτές σε συζυγία με άλλες ομάδες που περιέχουν διπλούς δεσμούς (χρωμοφόρες ομάδες) προκαλούν μετατόπιση της απορρόφησης στην περιοχή του μπλε με αποτέλεσμα το χαρτί να εμφανίζεται κίτρινο. Οι παραγόμενες καρβονυλομάδες επηρεάζουν αρνητικά τη σταθερότητα των γειτονικών γλυκοζιτικών δεσμών σε όξινα (weak links, βλ. όξινη υδρόλυση) αλλά και αλκαλικά περιβάλλοντα.
- καρβοξυλομάδες (-COOH, όξινες οξυκυτταρίνες). Οι καρβοξυλομάδες που παράγονται καταλύουν την όξινη υδρόλυση της κυτταρίνης και επιταχύνουν παραπέρα την υποβάθμιση του χαρτιού.

Η οξείδωση από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο (αυτοοξείδωση) ευνοείται από την έκθεση στο φως (φωτοοξείδωση), τις ομάδες αλδεΐδης, την λιγνίνη, το αλκαλικό περιβάλλον και την παρουσία ιόντων Fe, Cu ή άλλων μετάλλων μετάπτωσης, (Whitmore et al., 1994; Heitner, 1996; Havermans et al., 1997; Kolar, 1997; Margutti et al., 2000; Malachowska, 2021 ; εικόνα 3.8).

b) Oxydative Degradation

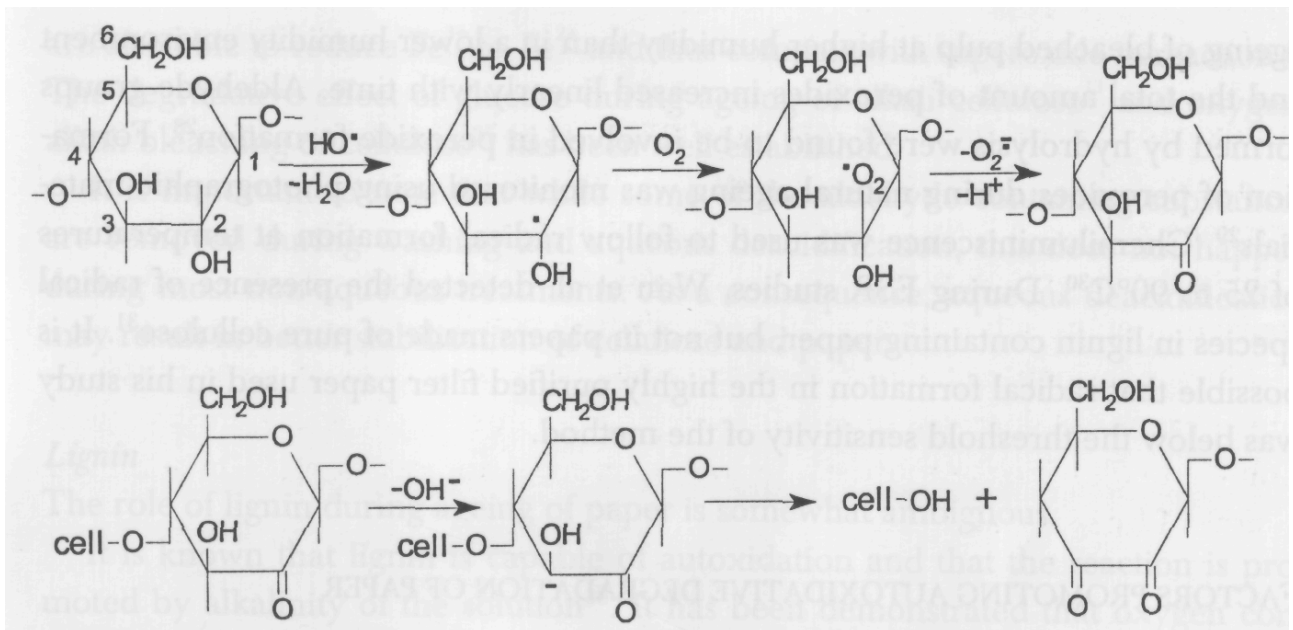


Εικόνα 3.8. Οξειδωση της κυτταρίνης.

Σε αλκαλικό περιβάλλον, η αυτοοξειδωση και η αλκαλική αποικοδόμηση της κυτταρίνης εξελίσσονται παράλληλα. Ρίζες υδροξυλίου αποσπούν άτομα H (εικόνα 3.10). Οι ρίζες που προκύπτουν μετατρέπονται σε ρίζες υπεροξειδίων με τη βοήθεια του οξυγόνου του αέρα. Ακολουθεί η δημιουργία κετονομάδας σε ένα από τους C-2, C-3 ή C-6 του δακτυλίου της γλυκόζης, ή απόσπαση υδρογόνου (H) και η λύση του γλυκοζιτικού δεσμού (βλ. β-αλκοξυ-απόσπαση) ή η θραύση του δακτυλίου 11 μεταξύ των C-2 και C-3, με αποτέλεσμα την ελάττωση του μέσου βαθμού πολυμερισμού της κυτταρίνης (Kolar, 1997;εικόνα 3.10).

Ο γλυκοζιτικός δεσμός βρέθηκε να είναι πιο ασταθής σε ενώσεις που περιέχουν ομάδες καρβονυλίου στη θέση 2 ή 3, ενώ είναι πιο σταθερός στην περίπτωση της που ομάδες αλδεύδης βρίσκονται στη θέση C-6.

Η λιγνίνη και οι ημικυτταρίνες αποτελούν και αυτές οξειδώσιμα συστατικά του χαρτιού που συνεισφέρουν στο κιτρίνισμά του (Hon, 1981; Heitner, 1996).



Εικόνα 3.9. Μηχανισμός αυτοοξειδωσης σε αλκαλικό περιβάλλον (Kolar,1997).

Για το μηχανισμό επίδρασης του O_2 της ατμόσφαιρας στο χαρτί και διάφορα οργανικά υλικά, (Feller ,1977), υπάρχουν τα παρακάτω διακριτά στάδια στην απορρόφηση O_2 από το οργανικό υποστρώμα:

Έναρξη της αυτο-οξειδωσης

Η αυτοοξειδωση κυτταρίνης αρχίζει με αντίδραση του υποστρώματος με το μοριακό οξυγόνο (Kolar, 1997). Σε ένα καθαρό μόριο κυτταρίνης, μόνο οι τερματικές αναγωγικές ομάδες είναι σε θέση να αντιδρούν αυθόρμητα με τα μόρια του οξυγόνου σε θεμελιώδη κατάσταση τους (εικόνα 3.10, αντίδραση 7). Λόγω του χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής του O_2 , η αντίδραση 7 είναι πολύ αργή, αλλά προωθείται με ιονισμό του υποστρώματος σε αλκαλικό μέσο (αντίδραση 8).

Δεδομένου ότι τα ιόντα μετάλλων μεταπτώσεως είναι σχεδόν αναπόφευκτα, υπάρχουν σε όλες τις ίνες της κυτταρίνης, το μέταλλο καταλύει την αποσύνθεση των υδροϋπεροξειδίων και του υπεροξειδίου του υδρογόνου (αντίδραση 4 και 5), τα οποία σχηματίζονται κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων πολλαπλασιασμού, και είναι μια επιπλέον πηγή ελευθέρων ριζών (Daniels ,1984, 1986).

Διάδοση

Το μοριακό οξυγόνο προστίθεται στις πρωτογενείς ρίζες υδατάνθρακα με ένα ρυθμό ουσιαστικά ελεγχόμενης διάχυσης για να δώσει μια υπεροξυλική ρίζα (αντίδραση 9), από την οποία μπορεί να εξαχθεί ένα άτομο υδρογόνου από ένα άλλο μόριο υδατάνθρακα και έτσι πολλαπλασιάζονται οι αυτό-οξειδωτικές αντιδράσεις (αντίδραση 10). Ωστόσο, τα περισσότερα ενεργά υπεροξειδία της γλυκόζης σε μορφή ριζών , ραγδαία καταναλώνουν - εξαλείφουν O_2 (αντίδραση 11) έτσι ώστε καμία διάδοση της αλυσιδωτής αντίδρασης μέσω μηχανισμού ριζών να μην έχει παρατηρηθεί κατά τη διάρκεια γ-ραδιόλυσης glucose. Φαίνεται ότι μόνο η C(5) υπεροξειδική ρίζα εξαλείφει το O_2 είτε με καθυστέρηση ή τελικά καθόλου. Ορισμένα άλλα ενεργά υποστρώματα τα οποία μπορεί να σχηματίζονται κατά τη διαδικασία αυτο-οξειδωσης (ακυλαλκύλιο, β-υδροξυαλκύλιο) έχουν το απαραίτητο H_2O και είναι σε θέση να διαδώσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις ελευθέρων ριζών (αντίδραση 12).

Ενώ τα υπεροξειδία δεν μπορούν να αποσπάσουν άτομο H^+ από ένα άτομο D-Glucose, τα ενεργά υδροξυλικά είναι απροσδιόριστα στις αντιδράσεις τους με υδατάνθρακες και τα αποσπασμένα άτομα υδρογόνου είναι συνδεδεμένα με άνθρακα (αντίδραση 13, εικόνα 3.10), κατά στατιστική προσέγγιση (Lewin, 1965; Andradý et al., 1991; Heitner, 1996).

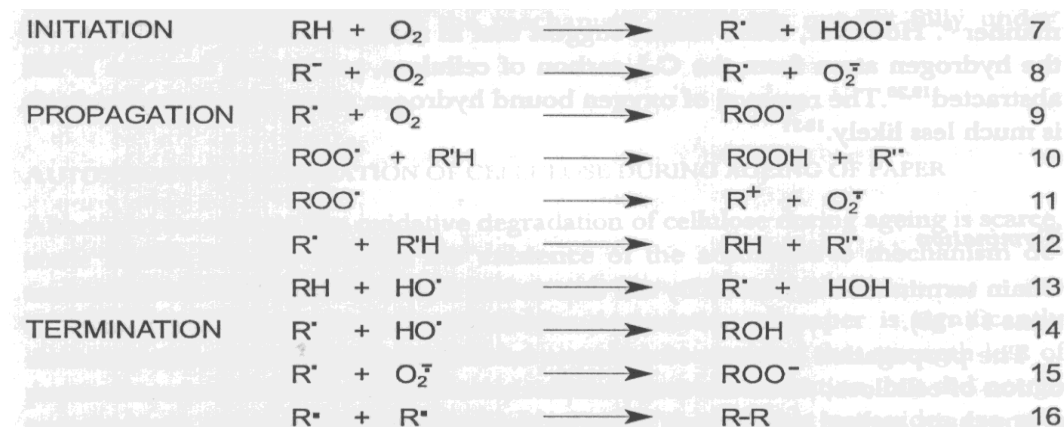
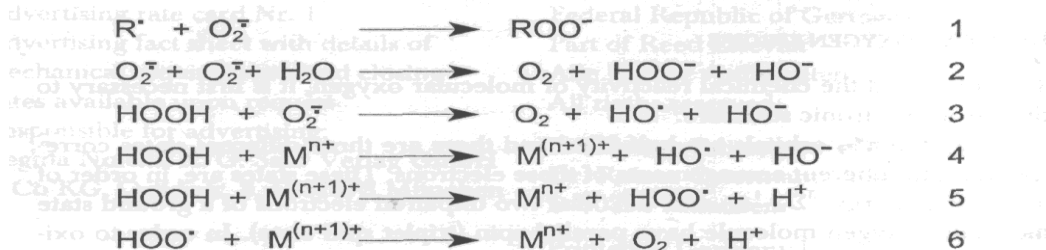
Τερματισμός

Τερματισμός αλυσίδας προκαλείται από την ένωση δύο ριζών (αντιδράσεις 14-16, εικόνα 3.10). Η αντίδραση πολλαπλασιασμού 11 φαίνεται να είναι περιορισμένης

σημασίας και σχετικά σύντομη κατά τη διάρκεια αυτοοξειδωσης της κυτταρίνης.αλυσίδες της. Αντί αυτού, ένας μη αλυσιδωτός μηχανισμός ριζών μπορεί να είναι η κύρια οδός της αντιδράσεως κατά την διάρκεια αυτοοξειδωτικής αποικοδόμησης της κυτταρίνης.



Fig. 1: Standard potentials for reduction of oxygen species in water.



Εικόνα 3.10. Ορισμένες αντιδράσεις των ενεργών ειδών οξυγόνου και Μηχανισμός ριζών αλυσίδας της αυτό-οξειδωσης της κυτταρίνης (Kolar, 1997).

Παρά την περιορισμένη γνώση μας των μηχανισμών που οδηγούν στη γήρανση του κυτταρίνη κάτω από ουδέτερες ή αλκαλικές συνθήκες, ορισμένα από τα αποτελέσματα της έρευνας καταδεικνύουν τη σημασία των αυτό-οξειδωτικών αντιδράσεων. Αυτές φαίνεται να προχωρούν με μία ποικιλία μηχανισμών, οι οποίες συνεπάγονται γενικά τον σχηματισμό του υποστρώματος «ανιών» ως το αρχικό στάδιο και μπορούν να συνεχιστούν μέσω μιας ελεύθερης ρίζας της αλυσίδας, ή μέσω μη αλυσιδωτών χημικών αντιδράσεων.

Η κατανόηση αυτών των μηχανισμών μπορεί να μας βοηθήσει στην επιλογή της σωστής μεθόδου - θεραπείας για ορισμένα προϊόντα από χαρτί, καθώς και να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω μελέτες σταθεροποίησης.

3.6. Επίδραση της Θερμότητας

Τα αποτελέσματα της έκθεσης του χαρτιού σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν μελετηθεί με τη μέθοδο της τεχνητής θερμικής γήρανσης σε κλιματικούς θαλάμους, αλλά και με διάφορες μεθόδους θερμικής ανάλυσης. Συμπεράσματα όμως κατά καιρούς βγαίνουν και από καταστροφές αρχείων και βιβλιοθηκών λόγω της έκθεσης τους σε υψηλές θερμοκρασίες εκτός των προβλεπόμενων βιβλιογραφικών σταθερών.

Το αποτέλεσμα της έκθεσης έχει βρεθεί ότι εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, ενδογενείς και εξωγενείς. Η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει το ρυθμό της γήρανσης, αλλά το χαμηλό pH του χαρτιού θεωρείται ο σημαντικότερος παράγοντας που επιταχύνει τη θερμική γήρανσή του ενώ η ύπαρξη λιγνίνης σε αλκαλικό χαρτί επηρεάζει μόνο τις οπτικές ιδιότητες, επιτείνοντας και επιταχύνοντας το κιτρίνισμα (Browning et al., 1968; Zou et al., 1996; Smedemark, 2020).

Η θερμική γήρανση του χαρτιού προκαλεί αποπολυμερισμό (ειδικά στα όξινα χαρτιά) και οξειδωτική διάσπαση της κυτταρίνης με συνέπεια τη μείωση του βαθμού πολυμερισμού, την ελάττωση των μηχανικών αντοχών, την ελάττωση του pH και την υποβάθμιση των οπτικών ιδιοτήτων, αποτελέσματα καταστροφικά για το χαρτί. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται διάφορες εξαρτήσεις του ρυθμού γήρανσης από τη θερμοκρασία:

- αύξηση της θερμοκρασίας κατά 15°C πολλαπλασιάζει την ταχύτητα γήρανσης επί 4,8 (ενέργεια ενεργοποίησης 25,3 Kcal/mol).
- Αύξηση της θερμοκρασίας από 80 (65% RH) σε 90°C (50% RH) πολλαπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης αποπολυμερισμού της κυτταρίνης επί 2,5 και δίνει την τιμή των 25 Kcal/mol σαν ενέργεια ενεργοποίησης της υδρόλυσης της κυτταρίνης (Whitmore et al., 1994; Smedemark, 2020).

Όλα τα παραπάνω επιβάλλουν την αυστηρή παρακολούθηση των συνθηκών συντήρησης, θερμοκρασία και σχετική υγρασία (T, RH%) σε ένα αρχείο.

3.7. Επίδραση του Φωτός και των Ιονιζουσών Ακτινοβολιών

Χαρτί που εκτίθεται στο φως κιτρινίζει. Η αλλοίωση εξαρτάται από την ποιότητα του, τον χρόνο έκθεσης, την υγρασία, τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητά του σε φωτοευαίσθητα συστατικά (κυρίως λιγνίνη και ιόντα Fe³⁺). Οι κύριες χημικές μεταβολές αφορούν, (Padfield, 1965):

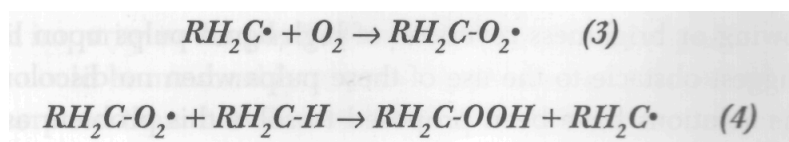
- Την υδρόλυση της κυτταρίνης, με συνέπεια την ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού της και την υποβάθμιση των μηχανικών αντοχών.

- Την οξείδωση των υδροξυλομάδων (-OH) σε καρβονυλομάδες (-CH=O) που δίνουν κίτρινο χρωματισμό, και σε μικρότερο βαθμό σε καρβοξυλομάδες (-COOH) που αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού.

Στη βιβλιογραφία αναφέρονται 3 μηχανισμοί επίδρασης του φωτός, Padfield, 1965; Whitmore et al., 1994, 1995; Bukovsky, 1997, 2000b; Bukovsky et al., 2003):

- Άμεση φωτόλυση: Προκαλείται από μήκη κύματος στην περιοχή του υπεριώδους, με ενέργεια μεγαλύτερη από 84 Kcal. Πειράματα με κυτταρίνη από βαμβάκι και ακτινοβολία 2537 Å σε 40°C έδειξαν όχι μόνο ελάττωση του βαθμού πολυμερισμού και σχηματισμό κετονομάδων, αλδεϋδομάδων και καρβοξυλομάδων αλλά και διοξειδίου και μονοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου, ακεταλδεϋδης, προπιοναλδεϋδης, ακετόνης και μεθανόλης. Ο μηχανισμός προχωρεί μέσω σχηματισμού ριζών υπεροξειδίων.
- Αποικοδόμηση λόγω παρουσίας φωτοευαίσθητων προσμειξεων (photosensitized degradation): Η λιγνίνη, οι ημικυτταρίνες αλλά και τα διάφορα πρόσθετα του χαρτιού (fillers, TiO₂, ZnO - μέταλλα μετάπτωσης) μπορούν να απορροφήσουν ενέργεια και να την μεταφέρουν στη κυτταρίνη, πυροδοτώντας έτσι χημικές αντιδράσεις, εικόνα 3.11. Προκαλείται από μήκη κύματος 3500-7000 Å (εγγύς υπέρυθρο και ορατό). Ο μηχανισμός προχωρεί μέσω σχηματισμού ριζών υπεροξειδίων και η ρήξη της αλυσίδας προκαλείται από μια β-αλκοξυ-απόσπαση.
- Φωτοχημική δημιουργία ελευθέρων ριζών: Προκαλείται από μήκη κύματος 3250- 4000 Å.
Οι ρίζες που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της ακτινοβολήσης της κυτταρίνης είναι υπεύθυνες για το αποτέλεσμα του συνολικού φαινομένου αποδόμησης.
Αυτά τα αποτελέσματα οφείλονται και στην αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών των ριζών και του οξυγόνου της ατμόσφαιρας (surrounding) που οδηγεί σε περαιτέρω αποδόμηση.

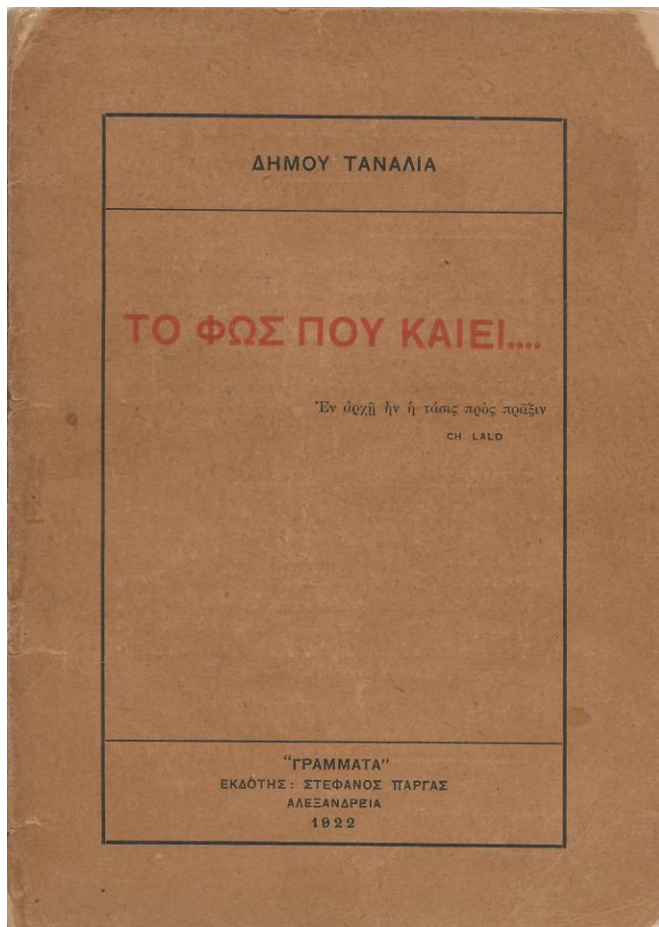
Ο μηχανισμός δίνεται παρακάτω:



Εικόνα 3.11. Φωτοχημική δημιουργία ελευθέρων ριζών (Lee et al., 1989).

Η προστασία του υλικού αρχείων και βιβλιοθηκών από το φως και ειδικά από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι επιβεβλημένη.

Είναι απαραίτητος ο αποκλεισμός του ηλιακού φωτός και η χρήση τεχνητού φωτισμού μικρής έντασης, χωρίς υπεριώδη συνιστώσα-το μέρος του φάσματος κάτω από 415 nm πρέπει να αποκόπτεται με φίλτρα,(Desai,1968;Boss 1972; Launer,1984; Stilings 1984).



Εικόνα 3.12. Χαρακτηριστική περίπτωση καταστροφής χαρτιού κάτω και από την επίδραση του φωτός, οξείδωση των υδροξυλομάδων, βαθύς κίτρινο καφέ χρωματισμός (Το φως που καίει, 1922, η πρώτη έκδοση στην Αλεξάνδρεια του Κ. Βάρναλη με το ψευδώνυμο Δήμος Τανάλιας).

3.8. Επίδραση του Νερού - Υδατοαπορρόφηση

Το χαρτί σε συνηθισμένες συνθήκες (θερμοκρασία 20-25 °C και σχετική υγρασία 50-60%) απορροφά περίπου 5-10% του βάρους του σε νερό, ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 25-27% όταν η σχετική υγρασία γίνει 100%. Με την απορρόφηση νερού, το χαρτί διογκώνεται.

Σε σχετική υγρασία 100% η ίνα της κυτταρίνης διογκώνεται περίπου κατά 25% και κατά τη βύθιση σε νερό κατά 25% επιπλέον. Η διόγκωση συμβαίνει με αύξηση της διαμέτρου της ίνας, ενώ το μήκος της παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο ,(Green, 1963). Η διατομή της ίνας βαμβακιού μπορεί να αυξηθεί λόγω της απορρόφησης νερού μέχρι και κατά 48,6% . Η απορρόφηση του νερού γίνεται στις άμορφες περιοχές των

ινών, το δε νερό συνδέεται με την κυτταρίνη με δεσμούς υδρογόνου (Guerra et al., 1998).

Η δυνατότητα απορρόφησης νερού των ινών του χαρτιού ελαττώνεται μετά από επανειλημμένες διαβροχές και ξηράνσεις. Η αλληλεπίδραση νερού - κυτταρίνης μπορεί να γίνει κατανοητή αν θεωρηθεί ως μια ανταγωνιστική διαδικασία δημιουργίας δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδροξυλίων ενός ή διαφορετικών μορίων της κυτταρίνης από τη μια μεριά και μεταξύ των υδροξυλίων της κυτταρίνης και του νερού από την άλλη.

Η απορρόφηση νερού από την κυτταρίνη εξαρτάται από το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη μικροδομή, την ποσότητα του ήδη απορροφημένου νερού και τη θερμοκρασία. Η απορρόφηση νερού είναι δυνατή μόνο από τις άμορφες περιοχές και το σύστημα πόρων και κενών. Η αλληλεπίδραση κυτταρίνης - νερού προκαλεί μεταβολές στο σύστημα ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου της κυτταρίνης με συνέπεια τα αποτελέσματά της να μην είναι απόλυτα αντιστρεπτά. (Klemm et al., 1998).

Από τα παραπάνω γίνεται φανερή η ανάγκη φύλαξης αντικειμένων από χαρτί σε όσο το δυνατόν σταθερότερες συνθήκες σχετικής υγρασίας, ώστε να αποφευχθούν μεταβολές του όγκου τους λόγω ρόφησης - εκρόφησης υδρατμών.

3.9. Όξινη υδρόλυση - Επίδραση της ρυπασμένης ατμόσφαιρας

Η όξινη υδρόλυση λαμβάνει χώρα στις άμορφες (προσιτές) περιοχές των ινών της κυτταρίνης. Πιστεύεται ότι οι αλυσίδες στις άμορφες περιοχές, όταν κοπούν σε μικρότερα κομμάτια, αρχίζουν να κρυσταλλώνονται (Graminski, 1970). Η δυνατότητα των ινών να κατακρατούν νερό ελαττώνεται και οι ίνες χάνουν την αντοχή τους και γίνονται ψαθυρές. Οι συνδέσεις μεταξύ των ινών επηρεάζονται ελάχιστα από τη διαδικασία αυτή. Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων τεχνητής γήρανσης, η υγρή αντοχή (wet strength) πολλών χαρτιών μπορεί ακόμα και να αυξηθεί αρχικά, πράγμα το οποίο δείχνει μια παροδική βελτίωση των διασυνδέσεων μεταξύ των ινών.

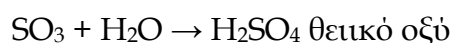
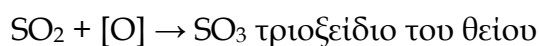
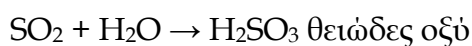
Ακόμα, η αντοχή στις αναδιπλώσεις ενός όξινου χαρτιού που έχει υποστεί τεχνητή γήρανση μειώνεται γρήγορα, ενώ η αντοχή στον εφελκυσμό μπορεί να μην έχει υποστεί ακόμα καμία μεταβολή (η αντοχή στον εφελκυσμό εξαρτάται άμεσα από τις διασυνδέσεις μεταξύ των ινών). Όταν ένα καινούργιο χαρτί σχίζεται, κατά μήκος του σχισίματος εμφανίζονται ίνες. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι οι ίνες έχουν μεγαλύτερη αντοχή από τις διασυνδέσεις μεταξύ των ινών και ότι η αστοχία του χαρτιού οφείλεται στη θραύση των δεσμών μεταξύ των ινών.

Το γερασμένο χαρτί δεν εμφανίζει ίνες, διότι οι ίνες έχουν εξασθενήσει σημαντικά και η ισχύς τους έχει πέσει κάτω από την ισχύ των διασυνδέσεων μεταξύ των ινών. Η αστοχία του χαρτιού οφείλεται πλέον στη θραύση των ινών και όχι των διασυνδέσεων μεταξύ ινών (Williams, 1981; Zervos, 2007).

Χαρτί που έχει υποστεί εκτεταμένη όξινη υδρόλυση έχει χαμηλές μηχανικές αντοχές, μικρή ελαστικότητα, είναι ψαθυρό και συχνά τρίβεται αν διπλωθεί. Η ψαθυροποίηση του όξινου χαρτιού συνοδεύεται συνήθως (αλλά όχι απαραίτητα) από χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα).

Η όξινη υδρόλυση οφείλεται στο όξινο περιεχόμενο του χαρτιού, το οποίο μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές (Wittekind, 1994; Zervos, 2010):

- Από την υδρόλυση των ιόντων Al^{3+} της στύψης [στυπτηρίας K-Al (διπλό ένυδρο θεικό άλας καλίου- αργιλίου: $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, alum)] ή του θεικού αργιλίου [$Al_2(SO_4)_3$, papermaker's alum]. Οι χημικές αυτές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν κυρίως μεταξύ του 1850μ.Χ και του 1980μ.Χ περίπου ως πρόσθετα για την καθίζηση της ρητινής υδροφοβίωσης [κολοφώνιο] (El-Saied et al., 1998). Το χαρτί της περιόδου αυτής που έχει υποστεί υδροφοβίωση με αυτές τις ουσίες είναι γενικά όξινο και σε κακή κατάσταση διατήρησης. (Barrow et al., 1959; Zyska, 1996; Cheradame et al., 2003; Baty et al., 2005).
- Από καρβοξυλικές ομάδες που περιέχονται στο χαρτί (όξινες ημικυτταρίνες) ή έχουν παραχθεί λόγω οξειδωτικής λεύκανσης (από αρχική κατεργασία του χαρτοπολτού κατά την κατασκευή του χαρτιού ή από μεταγενέστερη επέμβαση συντήρησης) ή λόγω της φυσικής γήρανσης του χαρτιού. Η σημασία της οξύτητας που παράγεται κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού είχε παραβλεφθεί μέχρι τελευταία, παρόλο που το φαινόμενο αυτό ήταν γενικά γνωστό, αφού είχε παρατηρηθεί από νωρίς ότι η οξύτητα του χαρτιού αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου (Wilson, 1995). Έρευνα που πραγματοποιήθηκε τελευταία στη Βιβλιοθήκη του Κογκρέσου των ΗΠΑ, (Shahani et al., 1989) έδειξε ότι κατά τη φυσική γήρανση του χαρτιού και σε συνηθισμένη θερμοκρασία παράγονται εντός μερικών μηνών ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις διάφορων οργανικών οξέων (μυρμηκικό, οξικό, γαλακτικό, οξαλικό κ.ά.). Τελευταίες έρευνες έδειξαν επίσης ότι τα οξέα αυτά απορροφώνται από το χαρτί και συσσωρεύονται σε επαρκείς ποσότητες ώστε να επηρεάζουν την ταχύτητα της γήρανσής του (Havermans, 1999; Ζερβός, 2004; Zervos et al., 2005).
- Από τη μελάνη σιδήρου (iron-gall ink), μέσω της υδρόλυσης³ των ιόντων Fe^{3+} (που προέρχονται από οξείδωση των ιόντων Fe^{2+} από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο του θεικού σιδήρου $FeSO_4$) ή από ελεύθερο θεικό οξύ που περιεχόταν σε αυτή (Van Gulik et al., 1994; Henniges et al., 2008; Potthast et al., 2008).
- Αρχαικό υλικό ή βιβλία που αποθηκεύονται σε ατμοσφαιρικά ρυπασμένες περιοχές μπορεί να παρουσιάσουν αυξημένη οξύτητα λόγω απορρόφησης χημικών ρύπων από την ατμόσφαιρα (Daniel et al., 1990; Daniel, 1996; De Feber et al., 1998; Havermans et al., 2005). Τέτοιοι ρύποι μπορεί να είναι το διοξείδιο του θείου (SO_2) το οποίο οξειδώνεται με τη βοήθεια του οξυγόνου του αέρα σε τριοξείδιο του θείου (SO_3) και τα οξείδια του αζώτου (NO_x). Τα παραπάνω με την υγρασία του αέρα ή του χαρτιού μετατρέπονται σε ισχυρά ανόργανα οξέα (οι μηχανισμοί είναι περίπλοκοι και μπορεί να περιλαμβάνουν αντιδράσεις με όζον, οξείδια του αζώτου και άλλους ρύπους):



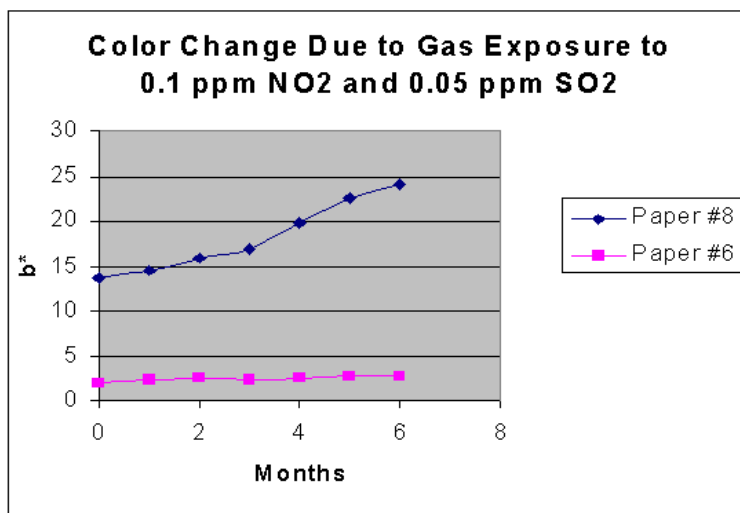
Χαρτιά με λιγνίνη ή αλκαλικό απόθεμα απορροφούν περισσότερο SO_2 και NO_2 από χαρτιά ελεύθερα λιγνίνης ή χωρίς αλκαλικό απόθεμα. Χαρτιά από μηχανικό πολτό απορροφούν περισσότερο SO_2 από NO_x , ενώ χαρτιά ελεύθερα λιγνίνης περισσότερο NO_x από SO_2 . Δεν υπάρχει συσχετισμός ανάμεσα στην ποσότητα των ρύπων που απορροφάται και τη φθορά του χαρτιού. Το NO_x προκαλεί σημαντική χειροτέρευση των οπτικών ιδιοτήτων. Χαρτιά με αλκαλικό απόθεμα (2-15% CaCO_3), παρόλο που απορροφούν μεγαλύτερη ποσότητα ρύπων παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένη αντίσταση στην τεχνητή ρύπανση αλλά και την τεχνητή θερμική γήρανση σε σχέση με αυτά που δεν έχουν αλκαλικό απόθεμα. Όσον αφορά την επίδραση της λιγνίνης στη διάρκεια ζωής χαρτιών που εκτέθηκαν σε τεχνητή ρύπανση, φαίνεται ότι επηρεάζει αρνητικά μόνο τις οπτικές ιδιότητες.

Οι μηχανικές ιδιότητες επηρεάζονται μόνο από τον αποπολυμερισμό της κυτταρίνης και δε συσχετίζονται με την παρουσία λιγνίνης (Begin et al, 1999).

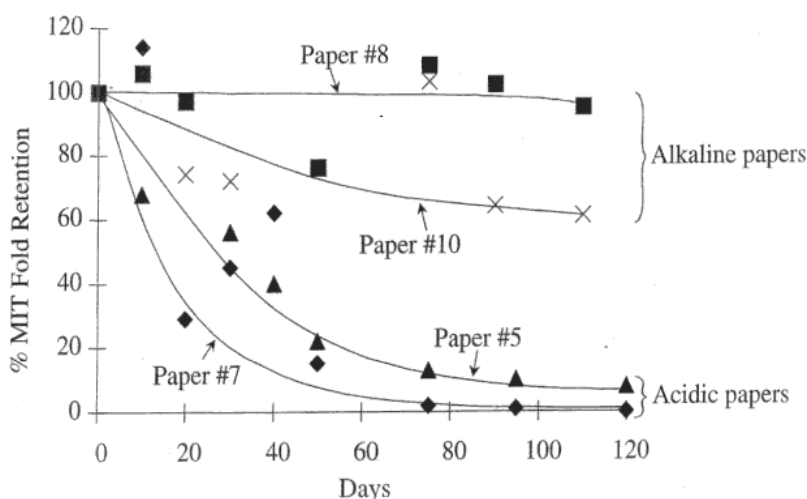
Η υψηλή σχετική υγρασία και η παρουσία NO_x και O_3 αυξάνει την απόθεση SO_2 (Johansson et al. 2000). Η φύλαξη αρχείων και βιβλίων σε χαμηλές σχετικές υγρασίες ελαττώνει τη πρόσληψη αέριων ρύπων.

Τα όξινα χαρτιά υπόκεινται σε δραματική απώλεια της αντοχής τους μετά από μακροχρόνια ή υψηλή συγκέντρωση σε ρυπογόνα αέρια, αλλά τα αλκαλικά χαρτιά με αλκαλικό απόθεμα όπως το ανθρακικό ασβέστιο παρουσιάζουν μόνο μικρή απώλεια αντοχής. Τα αλκαλικά χαρτιά είχαν καλή διατήρηση της αντοχής είτε περιείχαν είτε όχι λιγνίνη.

Τα χαρτιά που περιέχουν λιγνίνη παρουσίασαν σημαντική αύξηση κιτρινίσματος παρουσία NO_x , ενώ τα χαρτιά χωρίς λιγνίνη παρουσίασαν καλή σταθερότητα χρώματος παρουσία του ίδιου αερίου (εικόνα 3.13).



Εικόνα 3.13. Χρωματικές μεταβολές δυο ποιοτήτων χαρτιού σε περιβάλλον NO₂ και SO₂. Το 8 είναι χαρτί Stone Ground Wood, που περιέχει λιγνίνη και το 6 είναι ένα καθαρό βαμβακερό χαρτί χωρίς λιγνίνη. (R. Bruce Arnold, ASTM Paper Aging Research Program, West Chester, USA, <https://cool.culturalheritage.org/byauth/arnold/astm-aging-research/>)



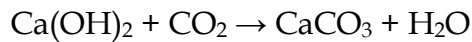
Εικόνα 3.14. Επίδραση NO₂ και SO₂ στις μηχανικές αντοχές αλκαλικού και όξινου χαρτιού σε συνάρτηση με το χρόνο, αλκαλικά χαρτιά #8, #10 και όξινα #5, #7, (R. Bruce Arnold, ASTM Paper Aging Research Program, West Chester, USA, <https://cool.culturalheritage.org/byauth/arnold/astm-aging-research/>).

Τα όξινα χαρτιά υπόκεινται σε δραματική απώλεια της αντοχής τους μετά από μακροχρόνια ή υψηλή συγκέντρωση σε ρυπογόνα αέρια, αλλά τα αλκαλικά χαρτιά με αλκαλικό απόθεμα όπως το ανθρακικό ασβέστιο παρουσιάζουν μόνο μικρή απώλεια αντοχής. Τα αλκαλικά χαρτιά είχαν καλή διατήρηση της αντοχής είτε περιείχαν είτε όχι λιγνίνη (εικόνα 3.13, 3.14).

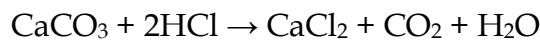
- Από τη μετανάστευση όξινων συστατικών από άλλα υλικά που γειτνιάζουν με το υλικό στους χώρους φύλαξης (Slavin et al., 1992).

- Από τα όξινα μεταβολικά προϊόντα (οργανικά και ανόργανα οξέα) των μικροοργανισμών που τρέφονται με το χαρτί, την αμυλόκολλα ή τη ζωική κόλλα.

Είναι γνωστό ότι η μέθοδος κατασκευής χαρτιού κατά τον Μεσαίωνα περιελάμβανε ένα στάδιο επεξεργασίας του υφάσματος με ασβέστη. Ένα μέρος του ασβέστη (Ca(OH)_2) παρέμενε στο ύφασμα και με την επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα του αέρα μετατρέπονταν σε ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3):



Το παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο εξουδετερώνει τα οξέα όπως φαίνεται από την αντίδραση:



σχηματίζοντας ουδέτερα άλατα του ασβεστίου και ελευθερώνοντας διοξείδιο του άνθρακα. Η σκληρότητα του νερού ποταμών ή λιμνών που χρησιμοποιούνταν συνέβαλε επίσης στην απόθεση ανθρακικών αλάτων του Ca και Mg. Έτσι τα χαρτιά που κατασκευάστηκαν πριν από το 1650-1700μ.Χ προστατεύονταν από την οξύτητα, για αυτό και διατηρούνται ακόμα και σήμερα σε καλή κατάσταση (Barrett, 1989; Waterhouse et al., 1991).

Σταδιακά, από το 1650μ.Χ και μετά, η παλιά μέθοδος πολτοποίησης άρχισε να εγκαταλείπεται και να αντικαθίσταται από τη μέθοδο Hollander, που δεν είχε ανάλογο στάδιο επεξεργασίας με ασβέστη. Έτσι, τα χαρτιά που έχουν κατασκευαστεί με τη μηχανή Hollander, εκτός από το ότι είναι λεπτότερα άρα και πιο ευαίσθητα, έχουν λιγότερη αντιόξινη προστασία (αλκαλικό απόθεμα), και γι' αυτό σήμερα είναι σε χειρότερη κατάσταση από τα προγενέστερα. Με το πέρασμα στο όξινο σύστημα υδροφοβίωσης (μέσα 19^ο αιώνα, κολοφώνιο [rosin] + στουπηρία καλίου-αργιλίου [στόψη, alum]) και την αλλαγή της πρώτης ύλης από κουρέλια σε ξυλοπολτό γύρω στο 1850, η ποιότητα του χαρτιού χειροτέρευε ακόμα περισσότερο, με συνέπεια βιβλίο 30 ετών να είναι σήμερα σε πολύ χειρότερη κατάσταση από ένα βιβλίο 300 ή 400 ετών.

Όπως είδαμε και παραπάνω, λόγω της εγγενούς του αστάθειας, το χαρτί που κατασκευάστηκε μεταξύ του 1850μ.Χ και 1980μ.Χ γεράζει ταχύτατα και η σημερινή του κατάσταση διατήρησης είναι κακή (Barrow, 1955; Barrow et al., 1959; Sclawy et al., 1981; Butler et al., 1989; Crouse et al., 1991; Gurnagul et al., 1993; Cernic et al., 1997; El-Saied et al., 1998).

Ένα μεγάλο μέρος των χαρτιών αυτών, ειδικά όσων κατασκευάστηκαν μεταξύ του 1900μ.Χ και 1975μ.Χ βρίσκεται σε προχωρημένη κατάσταση φθοράς και δεν μπορεί πια να χρησιμοποιηθεί, αφού είναι πολύ ψαθυρό. Ενδεικτικά, αναφέρονται μερικά παραδείγματα από τη βιβλιογραφία, ώστε να φανεί η έκταση του προβλήματος (Ζερβός, 2006):

Από 14,4 εκατομμύρια τόμων που έχουν συγκεντρωθεί σε 5 μεγάλες βιβλιοθήκες των ΗΠΑ. (από τις οποίες οι 4 είναι ακαδημαϊκές), περίπου τα 4 εκατομμύρια έχουν τυπωθεί σε χαρτί που σήμερα είναι πολύ ψαθυρό (Zyska, 1996).

Μετά από δειγματοληπτική έρευνα βρέθηκε ότι από τα 152 εκατομμύρια τόμους που φυλάσσονται στις γερμανικές επιστημονικές βιβλιοθήκες, τα 18 εκατομμύρια δεν μπορούν να διασωθούν ούτε με μαζική αποξίνιση λόγω της ψαθυρότητας του χαρτιού τους (Zyska, 1996).

Σήμερα εκτιμάται ότι «το 40% των βιβλίων στις βιβλιοθήκες μας κινδυνεύει από όξινη φθορά...»(Cheradame et al.,2003).

Η υδρόλυση της κυτταρίνης λόγω αυξημένης οξύτητας του χαρτιού (όξινη υδρόλυση) είναι ο σημαντικότερος μηχανισμός φυσικής γήρανσής του, ο οποίος, αν δεν ληφθούν άμεσα μέτρα, θα οδηγήσει σύντομα στην καταστροφή μεγάλου μέρους του σύγχρονου υλικού που φυλάσσεται στις βιβλιοθήκες και τα αρχεία σε ολόκληρο τον κόσμο. Το θέμα της μαζικής και αποτελεσματικής αποξίνισης συγκεντρώνει σήμερα τις ερευνητικές προσπάθειες πολλών επιστημόνων παγκοσμίως .

3.10. Χρωματικές μεταβολές

Οι ανεπιθύμητες χρωματικές μεταβολές υπάγονται σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες :

Φωτοοξειδωση και αυτοοξειδωση (δηλ. οξειδωση από το οξυγόνο του αέρα) της κυτταρίνης και πολύ περισσότερο (σε χαρτί από μηχανικό πολτό) της λιγνίνης (Havermans et al., 1997; Kolar et al., 2005). Σε υπεραποξινισμένα χαρτιά, ειδικά από μηχανικό πολτό το φαινόμενο μπορεί να είναι άμεσο και έντονο. Η μακρόχρονη έκθεση στο φως μπορεί να επηρεάσει σημαντικά και τις μηχανικές ιδιότητες, προκαλώντας και ψαθυροποίηση, ειδικά σε χαμηλής ποιότητας χαρτιά.

Αλλαγή του χρώματος των μελανιών και των χρωστικών λόγω έκθεσης στο φως, υγρασίας κ.λπ. Χρωματικές αλλαγές στη μελάνη σιδήρου.

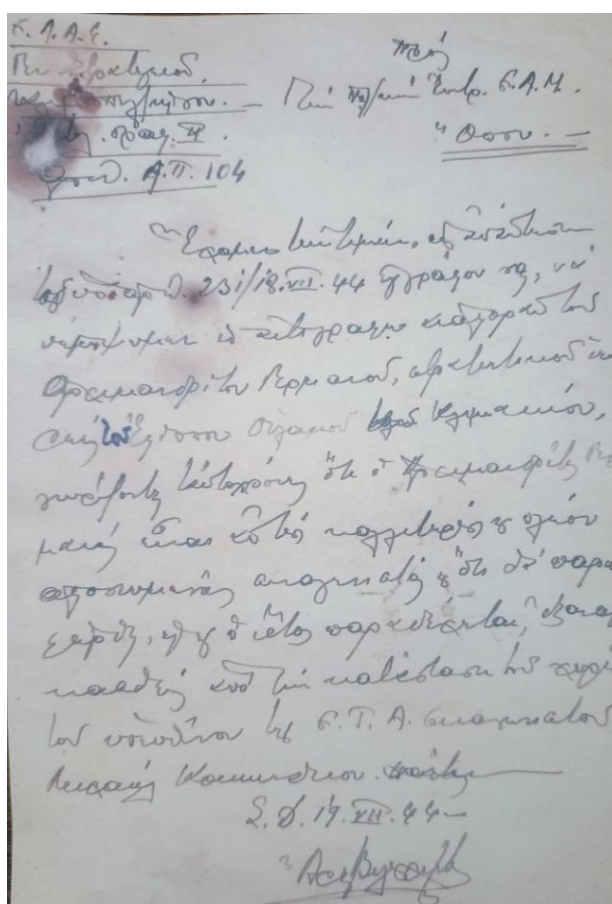
Σκούρες γραμμές λόγω μερικής διαβροχής (νερολεκέδες, εικόνα 3.15). Μπορεί να οφείλονται σε πλημύρα αλλά και σε κακούς χειρισμούς κατά τη συντήρηση. Οι γραμμές αυτές σχηματίζονται 15 λεπτά έως μερικές ώρες μετά την ξήρανση, στο όριο υγρού - στεγνού χαρτιού (wet - dry interface). Όχι μόνο το νερό αλλά και διάφοροι οργανικοί διαλύτες (αιθανόλη, ακετόνη) μπορούν να σχηματίσουν τέτοιες γραμμές.

Για πολλά χρόνια πιστευόταν ότι δημιουργούνται από τη διάλυση και μεταφορά ακαθαρσιών και χρωστικών του χαρτιού. Στα σημεία επαφής της ίνας της κυτταρίνης με το υγρό και τον αέρα συμβαίνει οξειδωση της κυτταρίνης, τα προϊόντα της οποίας είναι έγχρωμα (περιέχουν καρβονύλια και καρβοξύλια) και σχηματίζουν τη γραμμή. Επίσης οι χρωστικές των γραμμών είναι μερικά διαλύτες στο υγρό που τις δημιούργησε (Dupont, 1996a, 1996b)

- Βιολογική δραστηριότητα.

- Αλωπεκίαση (Foxing).
- Λεύκανση. Η έκθεση χαρτιού χωρίς λιγνίνη στο φως μπορεί να προκαλέσει τη λεύκανσή του. Το φαινόμενο αυτό αξιοποιείται ως μέθοδος λεύκανσης του χαρτιού (Schaeffer et al., 1997).

Οι κατηγορίες των χρωματικών αλλαγών και τα πιθανότερα αίτια δημιουργίας τους έχουν περιγραφεί από τον Daniels ,1988.



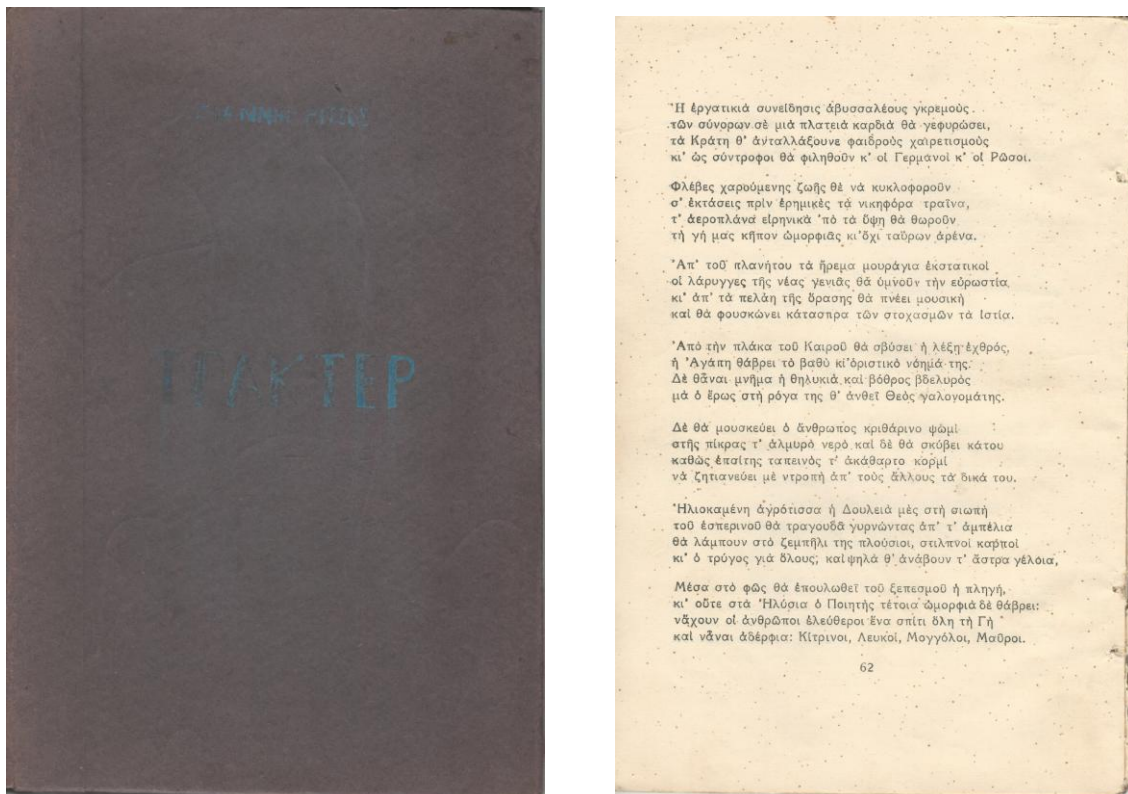
Εικόνα 3.15. Νερολεκέδες εμφανείς, διάχυση σκουριάς από συνδετήρα, ανθεκτική γραφή με μολύβι (υπογραφή Άρης Βελουχιώτης, πρωτότυπο, προσφορά στο αρχείο ΚΚΕ, σπάνιο).

3.11.Αλωπεκίαση (foxing)

Η αλωπεκίαση (foxing) συνίσταται στην εμφάνιση κυκλικών στιγμάτων ή κηλίδων, χρώματος από υποκίτρινου έως σκούρου καφέ (εικόνα 3.16). Τα αίτια του φαινομένου αυτού δεν έχουν σαφώς διευκρινιστεί . Δύο είναι οι κύριες θεωρίες που έχουν υποστηριχθεί (Rebrikova & Manturovskaya, 2000; Buzio et al., 2004; Choi, 2007; Ardelean et al.,2013):

- Η αλωπεκίαση είναι αποτέλεσμα βιολογικής δραστηριότητας (Meynell, 1979; Florian, 1996; Florian et al., 1999). Οι κηλίδες οφείλονται στη διάχυση μεταβολιτών μυκήτων και βακτηριδίων.
- Η αλωπεκίαση οφείλεται στην οξειδωτική δράση ιόντων μετάλλων μετάπτωσης, κύρια του Fe και του Cu (Rebrikova et al., 2000).

Αρκετοί επιστήμονες θεωρούν ότι η αλωπεκίαση προκαλείται από τον συνδυασμό των δύο παραπάνω αιτιών, γιατί στις κηλίδες συχνότατα ανιχνεύονται μύκητες αλλά και αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων. Ανιχνεύονται επίσης οργανικά οξέα, ολιγοσακχαρίτες και αμινοξέα. Συχνά, οι κηλίδες εμφανίζονται σε αρκετές συνεχόμενες σελίδες στο ίδιο ακριβώς σημείο, υποδηλώνοντας τη μετανάστευση χημικών ή τη μικροβιακή μόλυνση του χαρτιού κατά την κατασκευή ή την εκτύπωση (Ligterink et al., 1991; Choisy et al., 1997; Rakotoninany, 2020). Οι κηλίδες εμφανίζουν φθορισμό, ειδικά στην αρχική φάση δημιουργίας τους, πριν ακόμη γίνουν ορατοί (Rebrikova et al., 2000).



Εικόνα 3.16. Τρακτέρ. Η πρώτη έκδοση ποιημάτων του Γ. Ρίτσου, 1934, σπάνιο. Εμφανή τα σημάδια λόγω αλωπεκίασης σε όλη την επιφάνεια του χαρτιού εσωτερικά, ιδιωτική συλλογή.

3.12. Επίδραση των ακραίων τιμών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας και των μεταβολών τους.

Η υψηλή θερμοκρασία επιταχύνει τη γήρανση της κυτταρίνης και των άλλων υλικών. Η επίδραση της θερμότητας στην ταχύτητα γήρανσης του χαρτιού είναι καθοριστικός παράγοντας. Η υψηλή σχετική υγρασία παρέχει το νερό που απαιτείται για την πραγματοποίηση της υδρόλυσης της κυτταρίνης και άλλων βλαπτικών χημικών αντιδράσεων των χαρτών υλικών και μαζί με την υψηλή θερμοκρασία ενθαρρύνει την ανάπτυξη μυκήτων (Valentin et al., 1998; Aparajita, 2022) και τη δραστηριότητα εντόμων.

Έχει δείχτει ότι η αντοχή στις αναδιπλώσεις εξαρτάται έντονα από τη σχετική υγρασία και ελαττώνεται θεαματικά με τη μείωσή της (Sclawy, 1981). Έτσι, πολύ χαμηλή σχετική υγρασία που μπορεί να προκληθεί τον χειμώνα σε κεντρικά θερμαινόμενα κτίρια μπορεί να οδηγήσει στην ξήρανση και ψαθυροποίηση των υλικών (Ogden, 1999a). Η υψηλή σχετική υγρασία αυξάνει την απορρόφηση SO₂ σε περιοχές ατμοσφαιρικά ρυπασμένες (Johansson et al., 2000) και μετατρέπει τα αέρια όξινα οξείδια σε οξέα. Η υψηλή σχετική υγρασία επιταχύνει τη μετανάστευση όξινων συστατικών από όξινα εξώφυλλα και άλλα όξινα υλικά που γειτνιάζουν με το αποθηκευμένο χαρτί. (Slavin, 1992 ; Hanlan 1992)

Στον πίνακα 3.1 φαίνεται η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της θραύσης των γλυκοζιτών δεσμών, η οποία πρακτικά εκφράζει την ταχύτητα γήρανσης του χαρτιού. Επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων τεχνητής γήρανσης σε διαφορετικές σχετικές υγρασίες οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ταχύτητα της υδρόλυσης αυξάνεται με την αύξηση του περιεχόμενου νερού του χαρτιού (Zou et al., 1996a, 1996b).

Η σπουδαιότητα της περιεχόμενης υγρασίας του χαρτιού στην ταχύτητα της όξινης υδρόλυσης εξηγείται από τον μηχανισμό της όξινης υδρόλυσης, όπου το νερό παίζει ρόλο αντιδραστηρίου (Zou et al., 1996a). Υψηλότερες τιμές υγρασίας και θερμοκρασίας οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες γήρανσης (Browning et al., 1968; Roberson, 1976; Arney et al., 1979; Graminski et al., 1979; Wilson et al., 1979; Zou et al., 1994; Zou et al., 1996a).

Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας μπορεί να είναι ακόμα πιο βλαπτικές από τις ακραίες τιμές τους (Nicholson, 1992; Ogden, 1999a). Τα υλικά που φυλάσσονται σε αρχεία ή βιβλιοθήκες είναι υγροσκοπικά και βρίσκονται σε συνεχή ισορροπία με το περιβάλλον τους, απορροφώντας ή αποβάλλοντας υγρασία. Ανταποκρίνονται στις ημερήσιες και εποχιακές αλλαγές της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας με τη διαστολή ή τη συστολή τους.

Οι αλλαγές αυτές στις διαστάσεις τους επιταχύνουν την υποβάθμισή τους και οδηγούν σε εμφανείς βλάβες όπως ζάρωμα του χαρτιού, απολεπισμό μελανιών, παραμορφωμένα εξώφυλλα βιβλίων και ρηγμάτωση επιστρώσεων φωτογραφιών.

Πίνακας 3.1 Σχετικές ταχύτητες γήρανσης του χαρτιού σε διάφορες θερμοκρασίες και σχετικές υγρασίες (Wilson, 1995) .

	ΣΧΕΤΙΚΗ ΥΓΡΑΣΙΑ, RH %				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (° C)	25	30	40	50	75
60	28	33	44	55	83
55	17	21	28	35	52
50	11	13	17	22	33
45	6.6	8	11	13	20
40	4	4.8	6.4	8	12

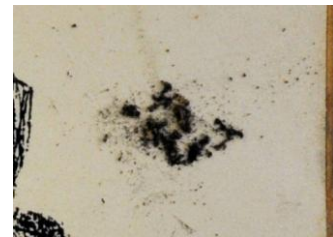
35	2.4	2.9	3.8	4.8	7.1
30	1.4	1.7	2.2	2.8	4.2
25	0.8	0.9	1.3	1.6	2.4
21	0.5	0.6	0.8	1	1.5
20	0.45	0.53	0.71	0.89	1.3
18.3	0.37	0.44	0.58	0.73	1.1
15	0.25	0.29	0.39	0.49	0.74
10	0.13	0.16	0.21	0.26	0.39
5	0.07	0.08	0.11	0.14	0.21
0				0.07	
-18				-0.05	

3.13. Βιολογική Φθορά (μύκητες και βακτήρια)

Οι μύκητες είναι ετερότροφοι, ευκαρυωτικοί οργανισμοί, που παράγουν σπόρια αγενώς (με αποκοπή υφών οπότε το αποκομμένο τμήμα μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό νέου μυκηλίου), και εγγενώς (κατευθείαν από σπόρια) και διαθέτουν κυτταρικά τοιχώματα, τα οποία περιέχουν χιτίνη. Οι περισσότεροι μύκητες λαμβάνουν την τροφή τους από νεκρά οργανικά υλικά, είναι δηλαδή σαπρόφυτοι. Σαν ετερότροφοι οργανισμοί δεν μπορούν να συνθέσουν τις οργανικές ουσίες που χρειάζονται, αλλά τις βρίσκουν έτοιμες στο περιβάλλον στο οποίο ζουν και αποκτούν ενέργεια μέσω της οξείδωσης των οργανικών ενώσεων, είναι δηλαδή χημειοργανότροφοι.

Οι μύκητες έχουν μια παγκόσμια κατανομή, και μπορούν να αναπτυχθούν σε ένα ευρύ φάσμα των οικοτόπων που συμπεριλαμβάνει ακραία περιβάλλοντα, όπως ερήμους ή περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις άλατος (Vaupotic 2008) ή ιονίζουσες ακτινοβολίες (Dadachona 2007), καθώς και στα βαθιά θάλασσα ιζήματα. (Reghukumar 1998). Μερικοί μπορούν να επιβιώσουν από την έντονη υπεριώδη ακτινοβολία και την κοσμική ακτινοβολία σε διαστημικό περιβάλλον (Sancho 2007). Οι περισσότεροι αναπτύσσονται σε χερσαία περιβάλλοντα, αν και πολλά είδη ζουν εν μέρει ή αποκλειστικά σε υδρόβιους βιότοπους, όπως οι μύκητες *Batrachochytrium dendrobatidis* και *B. salamandrivorans*. Αυτοί οι οργανισμοί περνούν μέρος του κύκλου ζωής τους ως κινητικό ζωοσπόριο, επιτρέποντάς τους να προωθηθούν μέσω του νερού και να εισέλθουν στον αμφίβιο ξενιστή τους. (Fisher 2020; Kontturi et al., 2021).

Άλλα παραδείγματα υδρόβιων μυκήτων περιλαμβάνουν εκείνους που ζουν σε υδροθερμικές περιοχές του ωκεανού (Vargas et al., 2020). Γενικά οι παράγοντες εκείνοι που καθορίζουν κατά κανόνα την ανάπτυξη των μυκήτων είναι η ενεργότητα νερού (a_w), η θερμοκρασία, το pH, το οξυγόνο, το φως όπως επίσης και η παρουσία άλλων μικροοργανισμών (Corry 1987; Frisvad 2007).



Εικόνα 3.17. Ανάπτυξη μυκήτων στο χαρτί, όταν υπάρξουν οι κατάλληλες συνθήκες(ανάπτυξη πάνω δεξιά και περιφερειακά, μαύρα στίγματα, Αρχείο ΚΚΕ).

Όμοια με όλους τους οργανισμούς, οι μύκητες επιβιώνουν στο εύρος των θερμοκρασιών που επικρατούν στο περιβάλλον, παρόλο που ακραίες θερμοκρασίες δεν αποκλείουν την ανάπτυξή τους. Γενικά, η πλειονότητα των μυκήτων αναπτύσσονται εντός ορισμένων θερμοκρασιακών ορίων που κυμαίνονται από 0 έως και 40°C με optimum περίπου στους 25°C και ονομάζονται μεσόφιλοι.

Οι μύκητες που αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες κάτω των 20°C ονομάζονται ψυχρόφιλοι, ενώ θερμόφιλοι ονομάζονται αυτοί που αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες πάνω από τους 20°C. Πέρα από τις παραπάνω περιπτώσεις συναντώνται και ορισμένοι μύκητες που μπορούν να αναπτυχθούν σε θερμοκρασία σχεδόν 0°C ακόμα και λίγο πιο κάτω, όπως και μερικοί που προτιμούν θερμοκρασίες πάνω από τους 50°C. Γενικά τα σπόρια των μυκήτων αλλά και κάποιοι μυκηλιακοί σχηματισμοί όπως τα σκληρώτια, παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από το θαλλό τους καθώς μπορούν να επιβιώσουν σε αρκετά υψηλότερη θερμοκρασία.

Οι λειτουργίες που υπαγορεύονται από τη φυσιολογία των μυκήτων πολύ συχνά απαιτούν διαφορετικές θερμοκρασιακές συνθήκες (Cooper, 2011). Έτσι είναι συχνό φαινόμενο η ελάχιστη, η άριστη και η μέγιστη θερμοκρασία που απαιτείται για την ανάπτυξη, την αναπαραγωγή και τη βλάστηση των σπορίων να είναι διαφορετική.

Κατά κύριο λόγο οι περισσότεροι μύκητες αναπτύσσονται σε υλικά που περιέχουν υψηλά ποσοστά σχετικής υγρασίας και γενικά σε περιβάλλοντα που περιέχουν κατά κανόνα πάνω από 65% RH, όμως ορισμένοι έχουν την ικανότητα να αναπτυχθούν και σε υλικά με χαμηλό ποσοστό υγρασίας. Αυτός είναι ο λόγος που μπορούμε να τους συναντήσουμε τόσο σε υδρόβια περιβάλλοντα όσο και σε υλικά με μεγάλη ωσμωτική πίεση π.χ. τοίχοι κ.α.. Το ποσοστό υγρασίας παίζει μεγάλο ρόλο στη βλάστηση των σπορίων, καθώς αυτά των περισσότερων ειδών βλαστάνουν σε συνθήκες σχετικής υγρασίας σχεδόν 100% και σε ορισμένα είδη απαιτείται παρουσία νερού σε υγρή μορφή. Υπάρχουν βέβαια και εξαιρέσεις όπως τα σπόρια των ωιδίων των οποίων η βλάστηση μπορεί να γίνει και με χαμηλή σχετική υγρασία.



Εικόνα 3.18. Ταχύτατη ανάπτυξη μυκήτων(μαύρα αναπτύγματα) σε φακέλους στο Αρχείο του ΚΚΕ, μετά από την πλημμύρα τον Οκτώβρη του 1994 που έπληξε το κτίριο της Κεντρικής Επιτροπής.

Αν και οι μύκητες δε χρησιμοποιούν το φως όπως τα φυτά καθότι δε φωτοσυνθέτουν, εντούτοις το φως ρυθμίζει πολλές πτυχές του κύκλου ζωής τους όπως είναι η βλάστηση των σπορίων και των κονιδίων, και η ανάπτυξη των υφών. Επιπλέον, το φως ρυθμίζει το μεταβολισμό και τη βιοσύνθεση των ενζύμων και σε ορισμένους μύκητες, κατευθύνει και την ανάπτυξη σεξουαλικών αναπαραγωγικών δομών (Dunlap 2017). Ακόμα το φως παίζει ρόλο στο σχηματισμό των ζωνών ανάπτυξης τους τόσο στα νεκρά θρεπτικά υλικά όσο και στα φυτά. Οι μύκητες χρησιμοποιούν το φως για να ενεργοποιούν αμυντικούς μηχανισμούς όπως αντιοξειδωτικά ένζυμα, ένζυμα επιδιόρθωσης DNA και για τη συσσώρευση προστατευτικών χρωστικών όπως καροτίνη και μελανίνη. Επίσης η υπερϊώδης ακτινοβολία συμβάλλει στην παραγωγή αντιδραστικών ειδών οξυγόνου (Avalos 2015; Fuller 2015).

Το όξινο περιβάλλον συμβάλλει στην ευκολότερη ανάπτυξη των περισσότερων μυκήτων, σε ένα εύρος pH που κυμαίνεται από 4-8 (με ιδανικό 5,6-5,8), χωρίς όμως αυτό να αποτελεί αναγκαία προϋπόθεση.

Οι μύκητες για την ανάπτυξή τους απαιτούν διαθέσιμες πηγές άνθρακα, αφομοιώσιμο άζωτο, θείο, φώσφορο, μαγνήσιο (και άλλα μεταλλικά ιόντα) και άλλα βασικά στοιχεία. Έτσι, εκκρίνουν στο περιβάλλον τους διάφορα υδρολυτικά ένζυμα (τα εξωένζυμα) για την διάσπαση (πέψη) των μεγάλων πολυμερών οργανικών μορίων όπως πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες και λιπίδια σε μικρότερα μόρια που μπορούν στη συνέχεια να απορροφηθούν ως διαλυτά θρεπτικά συστατικά, μέσω ενός πολύ αποτελεσματικού συστήματος μεμβρανών που ποικίλλει ως προς τη συγγένεια του υποστρώματος (Pereira 2007; Schaller 2005; Farrar 1985). Επίσης έχουν αναπτύξει έναν υψηλό βαθμό μεταβολικής ευελιξίας που τους επιτρέπει να χρησιμοποιούν ένα διαφορετικό εύρος οργανικών υποστρωμάτων για ανάπτυξη (Marzluf 1981; Hynes 1994).

Τα υλικά φυτικής προέλευσης είναι οι βασικές πηγές άνθρακα των περισσότερων μυκήτων. Διάφορα είδη ενζύμων αποπολυμερίζουν την κυτταρίνη και τις ημικυτταρίνες και διαλυτοποιούν τη λιγνίνη. Η φυλογενετική σχέση μεταξύ των ειδών, συνδέεται στενά με το ενζυμικό ρεπερτόριό τους το οποίο είναι κατάλληλα προσαρμοσμένο για σαπροτροφικούς, αμοιβαίους (συμβιωτικούς) ή παρασιτικούς τρόπους διατροφής.

Οι μύκητες είναι οι κύριοι αποικοδομητές στα οικολογικά συστήματα και διαδραματίζουν ουσιαστικό ρόλο στην αποσύνθεση της οργανικής ύλης. Επίσης έχουν θεμελιώδη ρόλο στην ανακύκλωση των θρεπτικών ουσιών στο περιβάλλον (Gravanis 1986). Με τη μεταβολική τους δραστηριότητα μπορούν να αποδομήσουν τα σύνθετα υλικά και κατ' επέκταση να προκαλέσουν βλάβες σε αντικείμενα και κατασκευές.

Η κυτταρίνη, το άμυλο και η ζωική κόλλα που χρησιμοποιήθηκαν κατά καιρούς για την υδροφοβίωση του χαρτιού (κολλάρισμα) ή ως κόλλες, αλλά και το δέρμα και η περγαμηνή, αποτελούν εξαιρετικό υπόστρωμα ανάπτυξης μυκήτων και βακτηριδίων. Επίσης, αποτελούν τροφή για πολλά έντομα και τρωκτικά.

Οι μύκητες προκαλούν στο χαρτί έγχρωμες κηλίδες (συνήθως μαύρες, κίτρινες, πράσινες ή μοβ), τα δε βακτηρίδια στίγματα (εικόνα 3.17; 3.18). Οι μικροοργανισμοί αυτοί τρέφονται με το χαρτί και τα άλλα οργανικά υλικά που το συνοδεύουν και παράγουν ως μεταβολικά προϊόντα οργανικά και ανόργανα οξέα, βάσεις, χηλικούς παράγοντες, ένζυμα και χρωστικές. Οι κυτταρινάσες, πρωτεάσες, τανάσες, β-γλυκοσιδάσες και πολλά οργανικά και ανόργανα οξέα που παράγονται από τα κύτταρα των μικροοργανισμών (Valentin et al., 1998) παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην υδρόλυση της κυτταρίνης (Gallo & Hey, 1988; Gallo et al., 1998) και των πρωτεϊνικών υλικών (δέρμα, περγαμηνή, ζωική κόλλα).

Οι πιο συνηθισμένοι μύκητες που αναπτύσσονται στο χαρτί περιλαμβάνουν τους εξής: *Aspergillus niger*, *Aspergillus glaucus*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Aspergillus terreus*, *Fusarium oxysporum*, *Penicillium commune*. Επίσης, τα ευρέως διαδεδομένα γένη μυκήτων *Rhizopus*, *Mortierella*, *Mucor* και *Cunninghamella* έχουν απομονωθεί από το περιβάλλον αρχείων και βιβλιοθηκών και τα *Alternaria*, *Acremonium*, *Cladosporium*, *Epicoccum* και

Scopulariopsis συναντώνται συχνά σε μολυσμένα βιβλία και αρχεία (Valentin, 1986; Tomazello et al., 1995; Nyuksha et al., 1997). Η ανάπτυξη των μυκήτων και των βακτηριδίων ευνοείται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (>28°C) και μεγάλη σχετική υγρασία (>80-90%).

Έχει δείχτει ότι χαρτί τύπου Whatman σε 50% RH και 22°C περιέχει 7,4% νερό, ποσότητα που δεν εγκυμονεί κινδύνους ανάπτυξης μικροοργανισμών. Σε 63% όμως RH και στους 20°C η ποσότητα νερού φθάνει το 7,9%, ποσοστό που θεωρείται επικίνδυνο για μικροβιακή ανάπτυξη (Valentin et al., 1998). Οι ίδιοι ερευνητές έδειξαν ότι είναι δυνατόν να ελεγχθεί η μικροβιακή ανάπτυξη ακόμα και σε επικίνδυνα επίπεδα υγρασίας εφόσον εξασφαλιστεί ένας ελάχιστος βαθμός κυκλοφορίας του αέρα της τάξης των 0,48-1,2 ACH (Air Changes per Hour, αλλαγές αέρα ανά ώρα).

Πίνακας 3.2. Μικροοργανισμοί με υψηλή ενζυματική δραστηριότητα επί της κυτταρίνης που συνήθως απομονώνονται στο χαρτί και στο περιβάλλον. Απαραίτητες συνθήκες για την ανάπτυξή τους. Opt: βέλτιστο, Min: ελάχιστο, Max: μέγιστο (Valentin et al., 1998, σελ. 87, πιν.1).

Μικροοργανισμός	Θερμοκρασία (°C)			RH (%)		Απαραίτητη υγρασία του χαρτιού για ανάπτυξη (%)	Ελάχιστη RH που επιτρέπει ανάπτυξη (%)	Ελάχιστος χρόνος απαραίτητος για ανάπτυξη στο χαρτί (ημέρες)
	Opt	Min	Max	Opt	Min			
<i>Bacillus subtilis</i>	25-35	5	50	90-100	65	>10-12	90	2 σε 100% 5 σε 90%
<i>Penicillium commune</i>	24-30	-5	50	65-100	50	>7	83,5% στους 10°C 77,0% στους 15°C 72,5% στους 25°C	5 σε 100% 120 σε 70%
<i>Aspergillus niger</i>	24-30	-10	50	75-100	50	>7-8	95% στους 10°C 90% στους 15°C 85% στους 25°C	7 σε 100% 130 σε 85%

Πολλά έντομα τρέφονται με το χαρτί και δημιουργούν τρύπες που πολλές φορές διαπερνούν το βιβλίο ή διαδρομές σε πάχος πολλών φύλλων. Έντομα που μπορούν να προκαλέσουν φθορά σε αρχαιακό και βιβλιακό υλικό στη χώρα μας περιλαμβάνουν τα εξής (Johnson, 1988; Rust et al., 1996):

- Το σαράκι (κοινή ονομασία που χρησιμοποιείται για πολλά είδη των οικογενειών anobiidae και bostrichidae με κύριο εκπρόσωπο το *Lyctus planicollis* [powderpost beetle] της υποοικογένειας Lyctinae και άλλα είδη τα *lyctus brunneus*, *lyctus linearis* και *trogoxylon prostomoides*).

Ανήκει σε μια οικογένεια με πολλά είδη που απαντώνται ευρέως και περιλαμβάνουν το σκαθάρι των επίπλων, του μπέικον, των τροφίμων και των χαλιών.

Το καστανοκόκκινο σκαθάρι των επίπλων, του οποίου η προνύμφη είναι το κοινά ονομαζόμενο σκουλήκι των βιβλίων (bookworm) είναι ένα ξυλοφάγο έντομο που μολύνει παραμελημένα βιβλία που φυλάσσονται σε συνθήκες υψηλής υγρασίας. Γεννάει τα αυγά του που έχουν μήκος από 0,35 με 0,55 mm σε ρωγμές και πτυχές του χαρτιού. Τα αυγά εκκολάπτονται σε τρεις με τέσσερις εβδομάδες και οι υπόλευκες προνύμφες (σκουλήκια) που φθάνουν τα 6 mm σε μήκος, τρυπούν τρώγοντας ξύλο, χαρτί, δέρμα και χαρτόνι για διάστημα που μπορεί να φτάσει τα 5 χρόνια.

Η μετατροπή τους σε ενήλικα άτομα (μήκους 2-7,5 mm) κρατάει περίπου 6 εβδομάδες και γίνεται σε τούνελ πολύ κοντά στην επιφάνεια, από την οποία προβάλλουν ανοίγοντας καλοφτιαγμένες στρογγυλές τρύπες. Το σαρακι μπορεί να προκαλέσει μεγάλες καταστροφές σε βιβλία και χειρόγραφα. Η δράση του αναγνωρίζεται εύκολα από τις τρύπες και τις διαδρομές που προκαλεί, πλάτους 1-2 χιλιοστών (Johnson, 1988; Rust et al., 1996; Brammer, 2003).

- Το ψαράκι (κοινή ονομασία που χρησιμοποιείται για δύο είδη της οικογένειας Lepismatidae:silverfish, *lepisma saccharina* και *thermobia domestica*, firebrat). Άπτερο έντομο με σώμα σε σχήμα καρότου, μήκους 12-20 mm περίπου. Αναγνωρίζεται εύκολα από το καλυμμένο με ασημόχρωμα λείπα σώμα του και από τις γρήγορες και απότομες κυματιστές κινήσεις του. Ενεργοποιείται τη νύχτα και προτιμά ζεστούς και σκοτεινούς χώρους. Τρέφεται με άμυλο, δεξτρίνη, ζωική κόλλα και κυτταρίνη, κυρίως από το σύγχρονο χαρτί (Johnson, 1988).
- Η ψείρα των βιβλίων (booklouse, psocoptera): Έντομο που φτάνει το 1mm περίπου, με άσπρο έως καφέ ημιδιαφανές σώμα, προσβάλλει αρχειοστάσια και βιβλιοθήκες. Ακμάζει σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας και τρέφεται με μύκητες, λειχήνες, άμυλο, ζωική κόλλα, πανί, μετάξι και δέρμα (Johnson, 1988).
- Ο σκόρος (house moth, Lepidoptera-Occophoridae): Τα πέντε είδη του γνωστού οικιακού σκόρου που προσβάλλουν βιβλία έχουν μήκος μεταξύ 6 και 14 mm και χρώμα από ανοιχτό έως σκούρο καστανό. Εμφανίζονται όλες τις εποχές του χρόνου, αλλά πετούν μεταξύ Μαΐου και Οκτωβρίου. Τρέφονται με γούνες, δέρμα, μετάξι, βαμβακερό, λινό και μάλλινο ύφασμα, άμυλο και ζωική κόλλα. Τα κουκούλια τους μήκους έως 10mm αποτίθενται μέσα σε εσοχές που σκάπτονται για τον λόγο αυτό μέσα σε δέρμα ή χαρτί. Οι προνύμφες τους μπορούν να παραμείνουν μέσα στις τρύπες αυτές σε νάρκη για μεγάλα χρονικά διαστήματα, μέχρι οι συνθήκες να γίνουν ευνοϊκές για επιβίωση, οπότε θα βγουν από αυτές και θα αρχίσουν να τρέφονται από το περιβάλλον τους (Johnson, 1988).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗΣ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΗΣ ΚΥΤΑΡΙΝΙΚΗΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΑΠΟ ΜΙΚΡΟΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ.

Όλες οι αντιμυκητιακές μέθοδοι που εξετάζονται σε αυτό το κεφάλαιο έχουν πλεονεκτήματα και αδυναμίες. Παρουσιάζουν διαφορετικούς βαθμούς αποτελεσματικότητας, τοξικότητας και μερικά από αυτά είναι ασφαλέστερα για χρήση σε υλικά κληρονομιάς από άλλα.

Η ανάπτυξη και αξιολόγηση καινοτόμων αντιμυκητιασικών μεθόδων προκειμένου να επιτευχθούν και να αναγνωριστούν καλύτερες προσεγγίσεις από αυτές που ήδη υπάρχουν είναι ακόμη ένα ενεργό ερευνητικό πεδίο.

Η γνώση των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων των διαθέσιμων μεθόδων για την αντιμυκητιακή θεραπεία του χαρτιού επιτρέπει συνειδητές αποφάσεις προσαρμοσμένες σε διαφορετικές καταστάσεις. Οι πληροφορίες που συγκεντρώνονται σε αυτό το κεφάλαιο προορίζονται να βοηθήσουν σε αυτήν την προσπάθεια λήψης αποφάσεων.

Αυτή η συλλογή δεδομένων μπορεί να έχει μεγάλη αξία όταν απαιτείται γρήγορη παρέμβαση, όπως σε κατάσταση έκτακτης ανάγκης .

4.1. Η ανάπτυξη μικροοργανισμών

Μεγάλο μέρος της Ιστορίας της ανθρωπότητας είναι καταχωρημένο με τη μορφή εγγράφων ή έργων τέχνης στο χαρτί. Το χαρτί μπορεί να αλλοιωθεί λόγω φυσικών, χημικών και βιολογικών παραγόντων. Στους μικροοργανισμούς, οι μύκητες είναι τα κύρια βιοαπειρογονογόνα χαρτιού. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τοξικές μέθοδοι για την πρόληψη και την αναστολή της φθοράς των μυκήτων στο χαρτί.

Μια αυξανόμενη ανησυχία για θέματα περιβάλλοντος και υγείας έχει οδηγήσει στην έρευνα για νέες αντιμυκητιακές μεθόδους, με χαμηλότερη τοξικότητα. Ωστόσο, οι υπάρχουσες αντιμυκητιακές μέθοδοι και ενώσεις εξακολουθούν να έχουν μειονεκτήματα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα, τις επιπτώσεις στην υγεία τις καταστροφικές επιπτώσεις στο χαρτί κλπ. ή έλλειψη ενδεδειγμένου ελέγχου. Η επιλογή των αντιμυκητιακών ενώσεων γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα από τις καταπολεμήσεις έπειτα από «καλλιέργειες» σε επιλεγμένα ως δοκιμαστικά είδη μυκήτων που συνήθως αναπτύσσονται στο χαρτί.

Η ανάπτυξη μυκήτων σε χαρτί αξιολογείται με μέτρηση σε περιοχές ανάπτυξης της αποικίας των μυκήτων σε ειδικά σκευάσματα(τροβλία).

Ο *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum* και *Penicillium corylophilum* είναι από τα βασικά είδη των μυκήτων που αναπτύσσονται στο χαρτί σε ένα αρχείο ή βιβλιοθήκη.

Το χαρτί, όπως όλα τα άλλα υλικά αναπόφευκτα υποβαθμίζεται με την πάροδο του χρόνου. Ωστόσο, αυτή η αποδόμηση μπορεί να επιταχυνθεί από ενδογενείς παράγοντες όπως η οξύτητα, τα μεταλλικά ιόντα, η λιγνίνη ή τα προϊόντα αποδόμησης χαρτιού και εξωγενείς παράγοντες όπως η θερμότητα, η υγρασία, η ακτινοβολία (φως, UV), το οξυγόνο, οι ρύποι ή τα βιοαπειρογονόνα (Strlic et al., 2005).

Οι μυκητιασικοί μικροοργανισμοί είναι τα πιο κοινά βιοαπειρογόνα που επηρεάζουν τις συλλογές με βάση το χαρτί, προκαλώντας σοβαρές απώλειες υλικού και πληροφοριών. Η οργανική σύνθεση του χαρτιού, η οποία αντιπροσωπεύει μια άφθονη πηγή άνθρακα για τέτοιους ετερότροφους μικροοργανισμούς όπως οι μύκητες, σε συνδυασμό με την υγροσκοπικότητά του, καθιστά το χαρτί ένα πολύ ευαίσθητο υλικό για τη βιοαποδόμηση των μυκήτων (Tiano, 2002).

Το χαρτί αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ένα φυσικό πολυμερές που αποτελείται από μονάδες, -D-γλυκόζης, που συνδέονται με γλυκοσιδικούς δεσμούς που εξάγεται από τα φυτά. Το είδος της πρώτης ύλης, τα πρόσθετα και οι διαδικασίες παραγωγής έχουν αλλάξει πολύ σε όλη την ιστορία της χαρτοποιίας.

Η φυσική και χημική επεξεργασία, στην οποία η κυτταρίνη έχει υποβληθεί όλο και περισσότερο με την πάροδο του χρόνου, έχει αυξήσει τη βιοδεκτικότητά της στους μύκητες (ικανότητα του χαρτιού να αποικίζεται από μύκητες). Η φυσική κυτταρίνη είναι κυρίως κρυσταλλική με ορισμένες άμορφες θέσεις, ενώ η κυτταρίνη που υπάρχει σε ένα φύλλο χαρτιού, αφού έχει ήδη υποστεί φυσική και χημική επεξεργασία, περιέχει μεγαλύτερο αριθμό άμορφων θέσεων κατά μήκος του πολυμερούς. Αυτές οι θέσεις είναι πιο επιρρεπείς στη βιοαποδόμηση (Gallo et al., 1998; Allsopp et al., 2004; Strlič et al., 2020). Επίσης, η αφαίρεση της λιγνίνης στις διαδικασίες παραγωγής χαρτιού, ενώ συμβάλλει στην αύξηση της χημικής και φυσικής σταθερότητας του χαρτιού, ενισχύει τη βιοδεκτικότητά του, καθώς η λιγνίνη αυξάνει την αντίσταση της κυτταρίνης στους μικροοργανισμούς (Allsopp et al., 2004).

Προκειμένου να μειωθεί η διασπορά του μελανιού σε ένα τέτοιο απορροφητικό υλικό και επίσης να αυξηθεί η σύνδεση μεταξύ των ινών, το χαρτί συνήθως μετρήθηκε με πολυσακχαρίτες, πρωτεΐνες ή ρητίνες, όπως άμυλο αλεύρι, ζελατίνη ή κολοφώνιο, και τελικά αλκαλικές συνθετικές ενώσεις (Barrett, 1989, Hubbe et al., 2009). Πρόσθετα, όπως ο πηλός ή η κιμωλία, προστέθηκαν επίσης στον χαρτοπολτό για να αυξηθεί η αδιαφάνεια του χαρτιού (Cappitelli et al., 2005). Αυτά τα στοιχεία μπορεί να αποτελούν μια πρόσθετη και ευκολότερα απορροφήσιμη πηγή τροφής για τους μύκητες και επομένως επηρεάζουν έντονα την ένταση και τα αποτελέσματα της μυκητιακής δράσης στο χαρτί (Pinzari et al., 2006).

4.1.1 Βιοαποικοδόμηση χαρτιού από μύκητες

Βιοφθορά είναι κάθε ανεπιθύμητη αλλοίωση σε ένα υλικό που προκαλείται από τις ζωτικές δραστηριότητες των οργανισμών (Allsopp et al., 2004). Αυτοί οι οργανισμοί, βιοαπειρογόνα, χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να χρησιμοποιούν ένα υπόστρωμα για να διατηρούν την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή τους (Pinzari et al., 2006).

Οι νηματοειδείς μικρομύκητες θεωρούνται οι πιο σημαντικοί βιοαποστερογόνοι σε μουσεία, βιβλιοθήκες και αρχεία λόγω της ικανότητάς τους να αναπτύσσονται σε επίπεδα μέσης σχετικής υγρασίας (πάνω από 65%), παράγοντας μια σειρά από ένζυμα και μεταβολίτες που φθείρουν, (Sterflinger et al., 2012) το χαρτί.

Τα βακτήρια μπορούν επίσης να αλλοιώσουν τα χάρτινα υλικά, αλλά δεδομένου ότι οι μύκητες απαιτούν λιγότερη υγρασία για να αναπτυχθούν, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που κανονικά υπάρχουν σε βιβλιοθήκες, αρχεία ή μουσεία είναι πιο επιρρεπείς στην ανάπτυξη μυκήτων παρά σε βακτήρια.

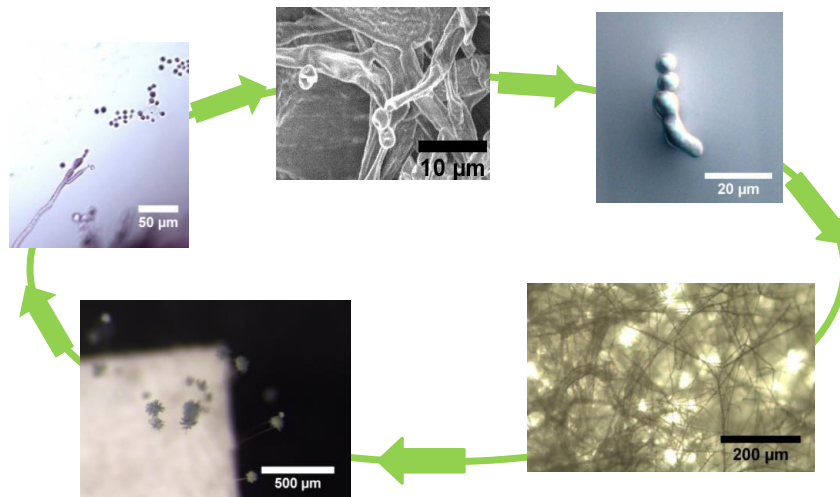
Τέσσερα στάδια μυκητιακής βιοαποδόμησης που αναγνωρίστηκαν είναι (Gallo et al., 2003):

- Μόλυνση - βλάστηση - ανάπτυξη - φθορά υλικών.

Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζεται ένα σχήμα που απεικονίζει τον κύκλο ζωής των κονιδιακών μυκήτων σε χαρτί. Το στάδιο της φθοράς του χαρτιού εμφανίζεται κυρίως κατά την ανάπτυξη των υφών και τον αποικισμό του υποστρώματος.

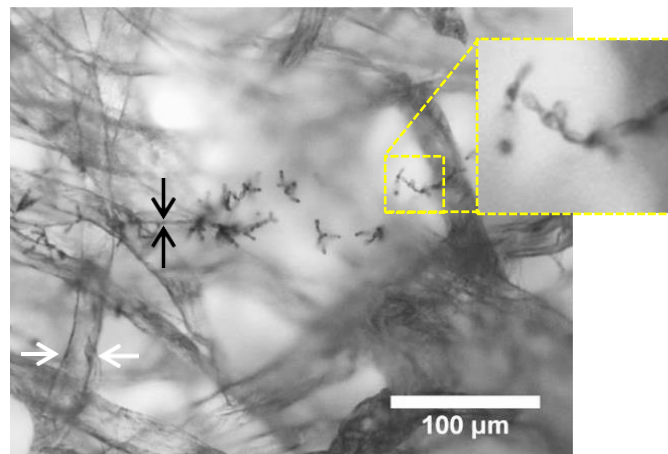
Η μόλυνση από μύκητες μπορεί να προκληθεί από έκθεση σε σπόρια μυκήτων στον αέρα, από επαφή με μολυσμένα υλικά ή διάδοση από οργανισμούς φορείς (π.χ. αρθρόποδα) (Tronão et al., 2013). Τα σπόρια των μυκήτων μπορεί να παραμείνουν βιώσιμα για αρκετά χρόνια (Gallo et al., 2003), περιμένοντας να βλαστήσουν οι κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες.

Εκτός από τα σπόρια, μπορεί επίσης να προκύψει μόλυνση από θραύσματα υφών που μπορούν να καθιζάνουν σε υλικά και να ξεκινήσουν το σχηματισμό αποικιών. Ωστόσο, αυτά τα στοιχεία είναι πιο ευάλωτα στην ξήρανση και την απώλεια βιωσιμότητας (Florian, 2002). Δεδομένου ότι τα σπόρια μυκήτων και τα θραύσματα υφών είναι πανταχού παρόντα σε κάθε μη αποστειρωμένο περιβάλλον και υλικό, η μόλυνση από μύκητες μπορεί εύκολα να προκύψει στο χαρτί (Florian, 2002). Η πρόωμη ανάπτυξη μυκήτων σε χαρτί δεν είναι άμεσα ορατή με γυμνό μάτι (εικόνα 4.2) και όταν ανιχνεύεται αποικισμός μυκήτων σε χάρτινα υλικά, η φθορά έχει ήδη αρχίσει. Όταν το χαρτί αποικίζεται από μύκητες, εκτός από τις υφές που διεισδύουν στη μήτρα του χαρτιού προκαλώντας φυσικές αλλοιώσεις, στο υλικό συσσωρεύονται επίσης αρκετά εκκρινόμενα μεταβολικά προϊόντα. Η αποσύνθεση της κυτταρίνης από κυτταρολυτικούς μύκητες οφείλεται κυρίως στην παραγωγή και έκκριση ενός συμπλέγματος εξωκυτταρικών ενζύμων - κυτταρινάσες - που υδρολύουν το μακρομόριο της κυτταρίνης σε μικρά υδατοδιαλυτά σάκχαρα τα οποία μπορούν στη συνέχεια να υποβληθούν σε επεξεργασία από τους μύκητες (Bergadi et al., 2014)



Εικόνα 4.1. Απεικόνιση κύκλου ζωής κονιδίων μυκήτων που αναπτύσσονται σε χάρτινα υποστρώματα(Florjan, 2002)

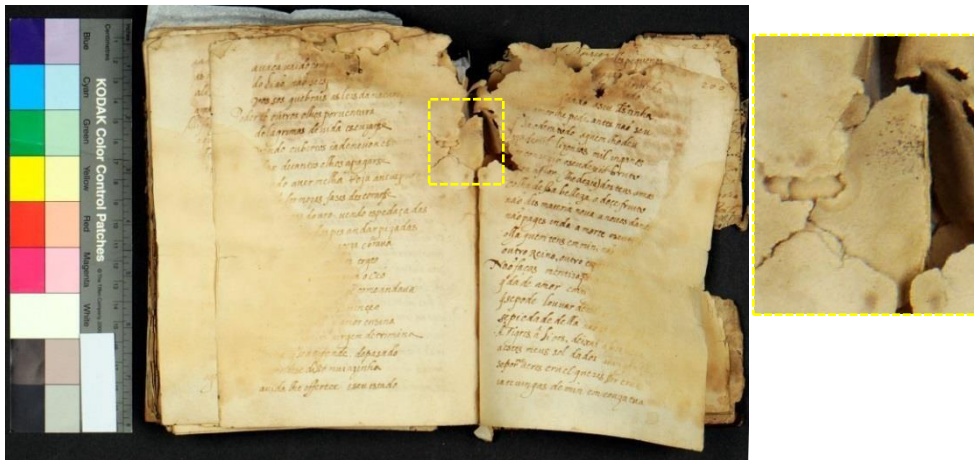
Άλλα ένζυμα, όπως οι αμυλάσες ή οι πρωτεάσες αποσυνθέτουν πρόσθετα χαρτιού, προκαλώντας απώλεια μηχανικής αντίστασης. Οι μη ενζυματικοί μεταβολίτες, όπως τα οξέα ή τα μεταλλικά ιόντα προκαλούν επίσης επιταχυνόμενο αποπολυμερισμό της κυτταρίνης (Hastrup et al., 2011). Επιπλέον, ο βιογενής σχηματισμός κρυστάλλων οξαλικού ασβεστίου που προωθείται από μύκητες μπορεί να αλλάξει το αλκαλικό απόθεμα ανθρακικού ασβεστίου στο χαρτί και να αποτελέσει πηγή χημικής και μηχανικής βλάβης (Pinzari et al., 2010).



Εικόνα 4.2. Χαρτί χωρίς ανάπτυξη μυκήτων ορατή με γυμνό μάτι, όταν παρατηρείται στο μικροσκόπιο, όπου διακρίνονται ίνες κυτταρίνης (λευκά βέλη), μυκητιακές υφές (μαύρα βέλη) και κονίδια (κίτρινο ορθογώνιο)

Η φθορά που προκαλείται από όλες αυτές τις μυκητιασικές ενώσεις θα προκαλέσει σταδιακή απώλεια της μηχανικής αντοχής στο χαρτί (Ponce-Jimenez et al., 2002). Σε προχωρημένο στάδιο φθοράς από μύκητες, το χαρτί αποκτά πλημματοποιημένη συνοχή,

με μικρή ή καθόλου μηχανική αντίσταση και ο χειρισμός του μπορεί να οδηγήσει σε απώλειες υλικού και πληροφοριών (εικόνα 4.3).

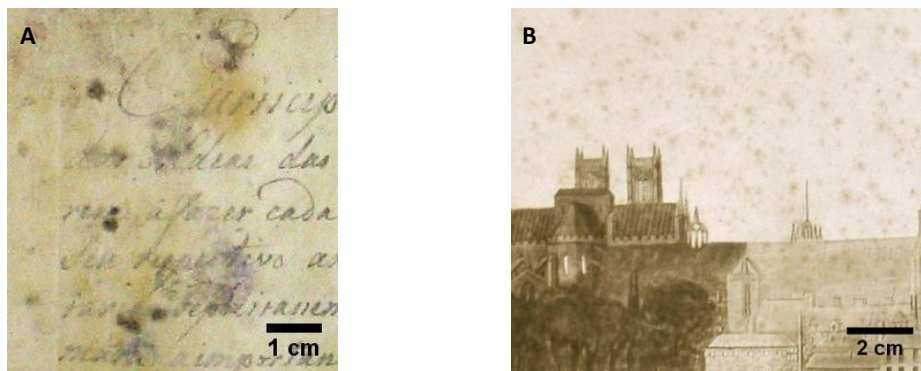


Εικόνα 4.3. Χειρόγραφο, 16ος αιώνας. Η πλημμετοποιημένη σύσταση και οι έγχρωμοι μεταβολίτες των μυκήτων μπορούν να παρατηρηθούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο μεγεθυμένο κίτρινο ορθογώνιο.

Τα χημικά προϊόντα που εκκρίνονται από τους μύκητες θα παραμείνουν στο χαρτί και θα συνεχίσουν τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους, ακόμη και μετά την απενεργοποίηση των μυκήτων. Τα εκκρινόμενα ένζυμα δεν εξαρτώνται από τον οργανισμό για τη δραστηριότητά τους και μπορεί να παραμείνουν ανεπηρέαστα, συνεχίζοντας να αποσυντίθεται το χαρτί μετά την απενεργοποίηση του μικροοργανισμού (Allsopp et al., 2004). Τα οξέα και τα μεταλλικά ιόντα εάν δεν αφαιρεθούν από το χαρτί θα συνεχίσουν να αντιδρούν με αυτό. Άλλα προϊόντα που απεκκρίνονται, όπως η γλυκερίνη, μπορούν να αυξήσουν την περιεκτικότητα σε υγρασία του μολυσμένου σημείου και να δράσουν ως ενεργοποιητές κονιδίων σε μια επακόλουθη μόλυνση (Florian, 2002). Τα απεκκρινόμενα λιπίδια υφίστανται εύκολα αυτοοξειδωση και σχηματίζουν ελεύθερες ρίζες και υπεροξειδία, τα οποία συμβάλλουν στο σχηματισμό καφέ αποχρωματισμών στο υπόστρωμα (Florian, 2002).

Ως εκ τούτου, είναι υψίστης σημασίας η αφαίρεση ή η εξουδετέρωση των μυκητιακών υπολειμμάτων που διατηρούνται εντός της μήτρας χαρτιού.

Εκτός από τη χημική και φυσική βλάβη, οι μύκητες συχνά προκαλούν αισθητικές αλλοιώσεις στο χαρτί μέσω της παραγωγής έγχρωμων χρωστικών, οι οποίες παρεμβαίνουν στην αναγνωσιμότητα και την αισθητική αξία του αντικειμένου (εικόνα 4.4) (Florian, 2002, Rakotonirainy et al., 2007). Το «Foxing» είναι ένας συγκεκριμένος τύπος λεκέδων, που χαρακτηρίζεται από μικρές σκουριασμένες κοκκινοκαφέ κηλίδες (εικόνα 4.4 B) που μπορούν να αποδοθούν στη δράση μικροοργανισμών, αλλά και σε χημικούς παράγοντες, όπως η οξείδωση του σιδήρου μέσα στη μήτρα του χαρτιού (Choi, 2007).



Εικόνα 4.4. (A) Παράδειγμα έγχρωμων λεκέδων από μύκητες σε αρχαικό έγγραφο (AHU-DGLAB, Πορτογαλία). (B) παράδειγμα λεκέδων αλωπεκίασης σε χαρακτικό (ιδιωτική συλλογή).

Εκτός από όλα αυτά τα αποτελέσματα φθοράς, ο χειρισμός μολυσμένων με μούχλα αντικειμένων χαρτιού μπορεί να αποτελέσει σοβαρό κίνδυνο για την υγεία, καθώς πολλοί από αυτούς τους μικροοργανισμούς μπορεί να είναι παθογόνοι-τοξικοί (Bennett et al., 2003; Pinheiro et al., 2011). Ακόμη και όταν οι μύκητες είναι ήδη ανενεργοί, οι μυκητιακές δομές τους μπορεί να περιέχουν ενεργές αλλεργιογόνες και τοξικές ενώσεις για τον άνθρωπο (Florian, 2002), επομένως τα αντικείμενα που προσβάλλονται από μύκητες θα πρέπει πάντα να αντιμετωπίζονται με προστατευτικό εξοπλισμό.

Η θερμοκρασία και η υγρασία είναι βασικοί παράγοντες που ρυθμίζουν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Σε ένα υλικό, το υπάρχον «ελεύθερο» νερό που μπορεί να λάβει μέρος σε χημικές, φυσικές ή βιολογικές αντιδράσεις, ορίζεται ως η δραστηριότητα του νερού (Allsopp et al., 2004:205). Η δραστηριότητα του νερού (a_w) κυμαίνεται από 0 έως 1 και αντιστοιχεί στη Σχετική Υγρασία Ισορροπίας (ERH) που εκφράζεται ως δεκαδικό ($a_w = ERH/100$) (Pitt et al., 2009).

Η ποσότητα νερού που χρειάζονται οι μύκητες για την ανάπτυξη ποικίλλει μεταξύ των μυκητιακών ειδών. Ορισμένα ξηρόφιλα είδη μυκήτων μπορούν να βλαστήσουν σε $a_w = 0,61$ (Pitt et al., 2009), αν και η πλειοψηφία των μυκήτων χρειάζεται επίπεδα a_w πάνω από 0,80 (Raschle, 2001; Allsopp et al., 2004). Το a_w που απαιτείται για την ανάπτυξη των ξηρόφιλων ειδών δεν είναι σπάνιο να εμφανίζεται σε πολλούς αποθήκες χαρτιού (Tiano, 2002). Τα περισσότερα βακτήρια, από την άλλη πλευρά, απαιτούν επίπεδα a_w πάνω από 0,95 (Pitt et al., 2009).

Το a_w ενός δεδομένου υλικού ποικίλλει ανάλογα με την υγροσκοπικότητά του (Mandrioli et al., 2003). Στην περίπτωση του χαρτιού, η υγροσκοπικότητα ποικίλλει ανάλογα με τη σύνθεση (παρουσία λιγνίνης, φύση κυτταρίνης, μεγεθών, πληρωτικά) και το είδος του μέσου γραφής. Όσο υψηλότερη είναι η υγροσκοπικότητα του χαρτιού, τόσο χαμηλότερη είναι η σχετική υγρασία (RH) που απαιτείται για να επιτευχθούν τιμές a_w κατάλληλες για την ανάπτυξη μικροοργανισμών (Gallo et al., 1998).

Η μέτρηση της RH και της θερμοκρασίας στο περιβάλλον που περιβάλλει ένα υλικό μπορεί να παρέχει μια γενική ένδειξη του κινδύνου μικροβιακής βιοκαταστροφής.

Ωστόσο, αυτές οι μετρήσεις πραγματοποιούνται συνήθως σε μια καθορισμένη περιοχή αποθετηρίων χαρτιού, χωρίς να αντικατοπτρίζουν τις συνθήκες σε κάθε θέση και γωνία. Τοπικά μικροκλίματα με πολύ υψηλό a_w μπορούν να δημιουργηθούν από τον αναποτελεσματικό αερισμό και την ανομοιογένεια της επιφανειακής θερμοκρασίας σε ένα δωμάτιο με κατά τα άλλα χαμηλή RH (Sterflinger et al., 2012). Επίσης, σε ήδη αποικισμένα υλικά, το βιοφίλμ που διατηρεί την υγρασία θα βοηθήσει τους μύκητες να επιβιώσουν σε χαμηλότερο περιβαλλοντικό RH (Camuffo, 1998).

Η μείωση της περιβαλλοντικής RH, π.χ. με τη βοήθεια αφυγραντήρων, είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη προσέγγιση για τη μείωση του a_w στο χαρτί. Ένα μόνο φύλλο χαρτιού σε ένα ράφι θα αντιδράσει λίγο πολύ αμέσως στις αλλαγές της περιβαλλοντικής RH και της θερμοκρασίας, φτάνοντας σε μια ισορροπία. Ωστόσο, σε ένα αρχείο, βιβλιοθήκη ή μουσείο, το χαρτί σπάνια φιλοξενείται με αυτόν τον τρόπο. Γενικά, πολλά φύλλα χαρτιού προετοιμάζονται μαζί μέσα σε κουτιά ή σε ένα βιβλίο, γενικά σε συμπαγή ράφια ή μέσα σε σφραγισμένα πλαίσια.

Σε αυτές τις συνθήκες, υπάρχει μια σταθερή αλλά πολύ αργή διάχυση της υγρασίας από το εξωτερικό προς το εσωτερικό του όγκου του χαρτιού λόγω ενός φαινομένου αυτορυθμίσεως και έτσι η απόκρισή του στις θερμουδρομετρικές αλλαγές θα είναι πολύ πιο αργή (Garside et al., 2011). Αυτή η προϋπόθεση είναι ακόμη πιο προβληματική σε περίπτωση άμεσης επαφής του αντικειμένου με υγρό νερό, στο οποίο το χαρτί μπορεί να παραμείνει τελείως υγρό για μέρες ακόμη και σε χαμηλή περιβαλλοντική RH.

Διατηρώντας το a_w του χαρτιού κάτω από 0,60 και τη θερμοκρασία μικρότερη από 20°C, με καλή κυκλοφορία αέρα, μπορεί να αποφευχθεί η ανάπτυξη μυκήτων (Arai, 2000; Raschle, 2001; Florian, 2002; Allsopp et al., 2004; Valentin, 2010). Ωστόσο, η τεχνολογία και τα κτιριακά χαρακτηριστικά που απαιτούνται για έναν αποτελεσματικό έλεγχο του κλίματος δεν είναι διαθέσιμα σε όλα τα ιδρύματα αποθήκευσης πολιτιστικής κληρονομιάς στον κόσμο.

Επιπλέον, μικροβιακές προσβολές μπορεί να συμβούν ακόμη και σε δωμάτια με έλεγχο κλίματος, καθώς, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα τοπικά μικροκλίματα με υψηλότερη διαθεσιμότητα νερού μπορούν να υποστηρίξουν τη μυκητιακή δραστηριότητα (Sterflinger et al., 2012) και καταστάσεις έκτακτης ανάγκης όπως πλημμύρες, διαρροές ή υδατικές συνθήκες καταστολής πυρκαγιάς μπορούν λαμβάνει χώρα. Σε αυτές τις καταστάσεις έκτακτης ανάγκης, τα χάρτινα αντικείμενα έρχονται σε άμεση επαφή με υγρό νερό και η ανάπτυξη μυκήτων εμφανίζεται πολύ γρήγορα και εντατικά (εικόνα 4.5).

Η UNESCO (2007) θεωρεί την κλιματική αλλαγή ως μία από τις πιο σοβαρές απειλές που επηρεάζει τη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς. Με την κλιματική αλλαγή, η ένταση, η συχνότητα και η εποχικότητα των ακραίων γεγονότων, όπως οι έντονες βροχοπτώσεις ή οι πλημμύρες, προβλέπεται να αυξηθούν, μαζί με την αύξηση των μέσων παγκόσμιων θερμοκρασιών.

Αυτό θα οδηγήσει σε αυξημένο κίνδυνο βιοφθοράς, ακόμη και σε υψόμετρα και γεωγραφικά πλάτη που μπορεί να μην είχαν απασχολήσει προηγουμένως τέτοιες απειλές

(UNESCO, 2007). Αυτός ο αυξημένος κίνδυνος εντείνει την ανάγκη για επείγουσα ανάπτυξη στρατηγικών μετριασμού για την προστασία της πολιτιστικής μας κληρονομιάς από μυκητιακή υποβάθμιση.

Στο παρελθόν, αρκετές τοξικές θεραπείες έχουν εφαρμοστεί σε συλλογές με βάση το χαρτί για την πρόληψη και τον έλεγχο της ανάπτυξης μυκήτων, όπως το οξείδιο του αιθυλενίου, η φορμαλδεΐδη ή η θυμόλη (Gustafson et al., 1990; Valentín et al., 1999; Tateo et al., 2006). Σήμερα, τα τοξικά υπολείμματα που αφήνουν αυτές οι θεραπείες αντιπροσωπεύουν κίνδυνο για την υγεία των ατόμων που χειρίζονται τα επεξεργασμένα υλικά (Hollinger et al., , 2010).

Πιο πρόσφατα, μια αυξανόμενη ανησυχία για θέματα περιβάλλοντος και υγείας οδήγησε στην έρευνα για νέες αντιμυκητιακές εναλλακτικές λύσεις, με χαμηλότερη τοξικότητα. Μια κατάλληλη αντιμυκητιακή μέθοδος για υλικά θα πρέπει να έχει ευρύ φάσμα δράσης, καλή χημική σταθερότητα, χαμηλό κόστος, να μην είναι τοξική για τον άνθρωπο και να μην έχει αρνητικές επιπτώσεις στο επεξεργασμένο υλικό. Ωστόσο, όλες οι υπάρχουσες αντιμυκητιακές μέθοδοι και ενώσεις εξακολουθούν να έχουν μειονεκτήματα όσον αφορά την αποτελεσματικότητα, τους κινδύνους για την υγεία ή τις βλαβερές επιπτώσεις στο χαρτί ή δεν έχουν δοκιμαστεί για τις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις. Επομένως, αυτές οι μέθοδοι - ενώσεις δεν μπορούν να θεωρηθούν ασφαλείς για εφαρμογή σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Η εξερεύνηση ασφαλέστερων και αποτελεσματικών αντιμυκητιασικών θεραπειών για χάρτινα αντικείμενα είναι συνεπώς ένα ανοιχτό και απαιτητικό πεδίο έρευνας.



Εικόνα 4.5. Ανάπτυξη μυκήτων σε αρχαιακά έγγραφα λόγω διαρροής νερού στην οροφή ενός αποθετηρίου

Σε όλη την ιστορία, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες μέθοδοι για την πρόληψη και την αναστολή της μυκητιακής φθοράς σε υλικά με βάση το χαρτί. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων συζητούνται καθώς και οι επιπτώσεις τους στην υγεία. Από την αρχαιότητα υπήρχε μεγάλη ανησυχία για την αναστολή της βιοφθοράς των χάρτινων αντικειμένων. Ο συγγραφέας του 6ου αιώνα Chi Min Tao Shu, γράφει ότι

«Μεταξύ της δέκατης πέμπτης του πέμπτου μήνα και της εικοστής του έβδομου μήνα, τα ρολά βιβλίων πρέπει να ξετυλίγονται και να τυλίγονται τρεις φορές. Αυτό πρέπει να γίνεται σε μια καθαρή μέρα σε ένα ευρύχωρο σπίτι που αερίζεται και είναι δροσερό και τα βιβλία δεν πρέπει να εκτίθενται απευθείας στον ήλιο, γιατί θα γίνει καφέ το χαρτί. Τα ρολά που θερμαίνονται από τον ήλιο προσελκύουν γρήγορα τα έντομα και οι βροχερές και υγρές μέρες θα πρέπει να αποφεύγονται ιδιαίτερα. Εάν τα βιβλία φροντίζονταν με αυτόν τον τρόπο, θα διαρκούσαν αρκετές εκατοντάδες χρόνια» (Tsuen-hsuiin ,1985).

Η μεγάλη πλειονότητα των αντιμυκητιασικών μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την πρόληψη ή και τη διακοπή της βιοφθοράς που προκαλείται από μύκητες στη διατήρηση του χαρτιού έχουν προσαρμοστεί από άλλα επιστημονικά πεδία (Nittérus, 2000b), όπως η προστασία υλικών, η γεωργία ή η ιατρική. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να ξεκινήσουν από τον περιορισμό της πρόσβασης των μυκήτων στο νερό, την εφαρμογή χημικών προϊόντων σε αέρια ή υγρή κατάσταση ή φυσικές μεθόδους όπως ακραίες θερμοκρασίες, ακτινοβολία ή ρεύμα. Γενικά, οι φυσικές μέθοδοι δεν έχουν μακροχρόνια δράση αφού δεν αφήνουν υπολείμματα, η μικροβιοκτόνος δράση τους είναι μόνο άμεση. Ωστόσο, η πλειονότητα των χημικών ενώσεων, ακόμη και σε αέρια κατάσταση, αφήνει υπολείμματα που μπορούν να παρατείνουν την αντιμικροβιακή τους δράση για περιορισμένο χρονικό διάστημα.

Ο περιορισμός της πρόσβασης στο νερό, μειώνοντας τη δραστηριότητα του νερού στο υπόστρωμα, μπορεί να είναι ο απλούστερος και αβλαβής τρόπος για να σταματήσετε την ανάπτυξη μυκήτων. Μετά από μια καταστροφή που σχετίζεται με το νερό, αυτό μπορεί να επιτευχθεί με στέγνωμα, αλλά όταν αντιμετωπίζουμε μεγάλες ποσότητες υγρού ή υγρού χαρτιού, λόγω της υψηλής υγρασκοπικότητας του χαρτιού, αυτή είναι συνήθως μια αργή διαδικασία και ο χρόνος είναι βασικός παράγοντας για την ανάπτυξη του μικροοργανισμού.

Τα χημικά μικροβιοκτόνα μπορούν να εισαχθούν ήδη στη διαδικασία κατασκευής του χαρτιού, ως προσθήκη στα προϊόντα κολλαρίσματος, απευθείας στον πολτό του χαρτιού ή ως επικάλυψη, για την πρόληψη της μικροβιακής ανάπτυξης (Paulus, 2004). Αυτές οι ενώσεις μπορούν επίσης να προστεθούν σε κόλλες που χρησιμοποιούνται σε χάρτινα είδη.

Παραδοσιακά, στην παρασκευή αμύλου πάστας, μια κόλλα που αλλοιώνεται εύκολα από μικροοργανισμούς όταν είναι φρέσκο και τρώγεται από έντομα όταν εφαρμόζεται ήδη σε έγγραφα, προστέθηκαν περιστασιακά μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα (Jenkinson, 1922; Freitas, 1937). Ωστόσο, η πλειονότητα των αντιμυκητιασικών μεθόδων έχουν εφαρμοστεί στην απολύμανση ήδη σχηματισμένων χάρτινων αντικειμένων, όπως έγγραφα και έργα τέχνης.

Αν και τα αντιμυκητιακά μπορούν να εφαρμοστούν τοπικά σε ένα μόνο αντικείμενο, οι περισσότερες από τις αντιμυκητιακές μεθόδους για χάρτινα είδη έχουν χρησιμοποιηθεί ως μαζικές θεραπείες απολύμανσης για συλλογές. Αυτές οι μαζικές θεραπείες έχουν εφαρμοστεί μετά από ξέσπασμα μούχλας, ως προληπτικό μέτρο πριν από την ενσωμάτωσή τους σε ένα ίδρυμα ή ως περιοδικές θεραπευτικές και προληπτικές

διαδικασίες. Περιστασιακά, το ίδιο προϊόν χρησιμοποιήθηκε για την εξάλειψη τόσο των παρασίτων των εντόμων όσο και της μούχλας.

Μια κατάλληλη αντιμυκητιακή μέθοδος για υλικά θα πρέπει να έχει ευρύ φάσμα δράσης, καλή χημική σταθερότητα, χαμηλό κόστος, να μην είναι τοξική για τον άνθρωπο και να μην έχει αρνητικές επιπτώσεις στο επεξεργασμένο υλικό.

Υπάρχουν διάφοροι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την αντιμικροβιακή δράση ενός μικροβιοκτόνου, συγκεκριμένα η περίοδος επαφής, η συγκέντρωση, η θερμοκρασία, το pH, η παρουσία οργανικής ρύπανσης και ο τύπος του μικροοργανισμού (Russell, 2003).

Παρακάτω, περιγράφονται με αλφαβητική σειρά οι πιο συχνές αντιμυκητιακές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για χάρτινα είδη μέχρι σήμερα, καθώς και ορισμένες νέες προσεγγίσεις που δοκιμάστηκαν πρόσφατα.

4.1.2.1. Χημικές Μέθοδοι

Οι αντιμυκητιασικές χημικές ουσίες δρουν στους μύκητες μέσω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των δραστικών συστατικών τους και των συγκεκριμένων θέσεων-στόχων πάνω και μέσα στο μικροβιακό κύτταρο (Paulus, 2004). Η αποτελεσματικότητα αυτών των χημικών ενώσεων μπορεί να σχετίζεται με τη χημική δομή και τις χημικές και φυσικές τους ιδιότητες (Paulus, 2004). Η πλειονότητα των μικροβιοκτόνων που χρησιμοποιούνται για την προστασία του υλικού μπορεί να χαρακτηριστεί σύμφωνα με τον μηχανισμό δράσης του ως ηλεκτροφιλική ή ενεργής μεμβράνης (Paulus, 2004; Fraise et al., 2013).

Τα ενεργά στη μεμβράνη μικροβιοκτόνα (π.χ. αλκοόλες, φαινόλες, οξέα, σαλικυλανιρίδια, καρβανιρίδια, διβενζαμιδίνες, διγουανίδια, άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου, αζόλες) δρουν απευθείας στις κυτταρικές μεμβράνες μέσω λυτικής δράσης (Paulus, 2004). Αυτές οι ενώσεις επικαλύπτουν το κυτταρικό τοίχωμα προσροφητικά (δημιουργώντας ένα λεπτό φιλμ στην επιφάνειά του) και προκαλούν αλλαγές στην εξωτερική μεμβράνη και κατά μήκος του κυτταρικού τοιχώματος. Χάνοντας την ακεραιότητα, αυτοί οι φραγμοί επιτρέπουν στο μικροβιοκτόνο να έχει πρόσβαση στην κυτταροπλασματική μεμβράνη, όπου συμβαίνουν τα θανατηφόρα αποτελέσματα όπως αναστολή ενζύμου, διαφυγή βασικών συστατικών από το κυτταρόπλασμα, (Paulus, 2004).

Ηλεκτροφιλικά ενεργά μικροβιοκτόνα (π.χ. βαρέα μέταλλα, αλογόνα, οξειδωτικά, αλδεΐδες, καρβαμιδικές ενώσεις και ισοθειαζολόνες) έλκονται από συστατικά στο μικροβιακό κύτταρο με υψηλή πυκνότητα ηλεκτρονίων, όπως πυρηνόφιλα συστατικά (Paulus, 2004; Fraise et al., 2013).

Αντιδρώντας μέσω ηλεκτροφιλικής προσθήκης ή υποκατάστασης, αυτά τα μικροβιοκτόνα μπορούν να οδηγήσουν στην αδρανοποίηση κρίσιμων ενζύμων, αναστέλλοντας τον μεταβολισμό και την ανάπτυξη (Paulus, 2004; Fraise et al., 2013). Όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτροφιλικότητα του μικροβιοκτόνου, τόσο μεγαλύτερη είναι η

αντιμικροβιακή του αποτελεσματικότητα. Οι χημικές αντιμυκητιακές ενώσεις που οργανώνονται ανά χημικές κατηγορίες περιγράφονται παρακάτω.

ΑΛΚΟΟΛΕΣ

Οι αλκοόλες είναι μικροβιοκτόνα που δρουν στη μεμβράνη των οποίων η αντιμικροβιακή αποτελεσματικότητα είναι παγκοσμίως αναγνωρισμένη. Αυτή η αποτελεσματικότητα αυξάνεται με το μήκος της αλυσίδας (Paulus, 2004) και προκαλείται κυρίως από την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών, τη μετουσίωση των απαραίτητων μικροβιακών πρωτεϊνών και τελικά την πρόκληση κυτταρικής λύσης (Fraise et al., 2013). Τα υδατικά διαλύματα αλκοόλης είναι πιο αποτελεσματικά κατά των μικροοργανισμών από την καθαρή αλκοόλη. Η υψηλότερη αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται με συγκεντρώσεις μεταξύ 50% και 90% (v/v), ανάλογα με το είδος του αλκοόλ (Bacίλκονά, 2006). Οι αλκοόλες μπορούν να είναι αποτελεσματικές έναντι φυτικών μορφών βακτηρίων, μυκήτων και ιών, αλλά η επίδρασή τους ενάντια στους σποριογόνους μικροοργανισμούς δεν έχει ακόμη αποδειχθεί, και έτσι θεωρούνται μόνο απολυμαντικοί και όχι αποστειρωτικοί παράγοντες (Bacίλκονά, 2006).

Τα αποτελέσματα των επιδράσεων των ατμών αιθανόλης, ισοπροπανόλης και βουτανόλης στην αδρανοποίηση δύο ειδών μυκήτων και στη διαλυτότητα τεσσάρων τύπων μελανιών γραφής δείχνουν ότι οι ατμοί βουτανόλης εξάλειψαν τους μύκητες που δοκιμάστηκαν σε συγκεντρώσεις μεταξύ 80% και 96%. Η ισοπροπανόλη και η αιθανόλη ήταν αποτελεσματικές σε ένα εύρος μεταξύ 30% και 90%. Για τον προσδιορισμό διαλυτότητας, όλοι οι ατμοί των αλκοολών προκάλεσαν φθορά σε τρία από τα μελάνια που δοκιμάστηκαν (Bacίλκονά, 2006). Η ισοπροπανόλη χρησιμοποιείται επί του παρόντος ως αντιμυκητιακό από συντηρητές χαρτιού, αλλά παρόλο που μπορεί να έχει ελαφρώς υψηλότερη αντιμικροβιακή δράση από την αιθανόλη, είναι επίσης δύο φορές πιο τοξική για τον άνθρωπο (Fraise et al., 2013).

- **Αιθανόλη**

Η αιθανόλη (C₂H₆O) ή αιθυλική αλκοόλη είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο απολυμαντικό. Η πρώτη μελέτη σχετικά με τις επιδράσεις της αιθανόλης σε βακτηριακές καλλιέργειες χρονολογείται από το 1880 (Bacίλκονά, 2006). Αν και η συγκεκριμένη φύση ή η θέση δράσης της αιθανόλης δεν είναι πλήρως γνωστή, η πιο ευρέως διαδεδομένη θεωρία είναι ότι η αιθανόλη δρα μέσω της πήξης - μετουσίωσης των πρωτεϊνών και της βλάβης της μεμβράνης, με επακόλουθη παρεμβολή στο μεταβολισμό και με αποτέλεσμα τη λύση των κυττάρων (McDonnell et al., 1999 Block, 2001). Η μικροβιοκτόνος δράση της αιθανόλης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη σύνθεση της.

Το υψηλότερο αποτέλεσμα αναφέρεται για συγκεντρώσεις αιθανόλης μεταξύ 50% και 80% σε υδατικά διαλύματα, φτάνοντας τη μέγιστη αποτελεσματικότητα στο 60-70% (Nittérus, 2000a; Block, 2001; Frase et al., 2013). Τα απολυμαντικά διαλύματα αιθανόλης εφαρμόζονται συνήθως με ψεκασμό, βούρτσισμα, βούρτσισμα, βύθιση ή με έκθεση των μολυσμένων χαρτιών στους ατμούς αυτής της ένωσης.

Οξείδιο του αιθυλενίου

Το οξείδιο του αιθυλενίου [(CH₂)₂O], είναι ένα άχρωμο, εύφλεκτο, αέριο που ανακαλύφθηκε το 1859 (Ballard et al., 1986), αν και η εντομοκτόνος δυναμική του αναφέρθηκε μόλις το 1928 (Cotton et al., 1928). Το 1933, το οξείδιο του αιθυλενίου (βιομηχανικές ονομασίες, T-Gas ή EtO) άρχισε να χρησιμοποιείται στην απολύμανση των μουσειακών υφασμάτων και εγγράφων. Μέχρι εκείνη την περίοδο οι μικροβιοκτόνες ιδιότητες ήταν ήδη αναγνωρισμένες (Ballard et al., 1986).

Οι ιδιότητες μικροβιολογικής αδρανοποίησης του T-Gas σχετίζονται με την ισχυρή του αντίδραση αλκυλίωσης των κυτταρικών συστατικών των οργανισμών, όπως τα νουκλεϊκά οξέα και οι λειτουργικές πρωτεΐνες, προκαλώντας τη μετουσίωση τους. Αυτή η διαδικασία επηρεάζει τον φυσιολογικό κυτταρικό μεταβολισμό, οδηγώντας σε μη βιώσιμα μικρόβια (Mendes et al., 2007). Λόγω της αποτελεσματικής βακτηριοκτόνου, σποριοκτόνου και ιοκτόνου δράσης του, το EtO χρησιμοποιείται επίσης ως εναλλακτική επεξεργασία αποστείρωσης για ευαίσθητα στην υγρασία και τη θερμότητα υλικά σε διαφορετικά πεδία όπως στην απολύμανση ιατροτεχνολογικών προϊόντων (Mendes et al., 2007).

Χάρη στην υψηλή του αποτελεσματικότητα στην εξάλειψη τόσο των εντόμων όσο και των μικροβίων, αυτό το βιοκτόνο έγινε ένα πολύ δημοφιλές υποκαπνιστικό για βιβλιοθήκες, αρχεία και μουσεία. Αυτό σχετίζεται επίσης με τη μεγάλη του δύναμη διείσδυσης και τη δυνατότητα χρήσης σε θερμοκρασία δωματίου και σε αέρια μορφή, επιτρέποντας την επεξεργασία αντικειμένων ευαίσθητων στη θερμότητα και την υγρασία (Cotton et al., 1928; Ballard et al., 1986). Το EtO γενικά διατίθεται στο εμπόριο ως μίγμα με άλλα αέρια, όπως CO₂ (10% EtO, 90% CO₂) και διχλωροφθορομεθάνιο (12% EtO, 88% διχλωροφθορομεθάνιο). Αυτές οι αραιώσεις μειώνουν την εκρηκτικότητα, την ευφλεκτότητα και την τοξικότητα του EtO (Craig, 1986). Οι διαδικασίες για τον υποκαπνισμό EtO διαφέρουν ανάλογα με κάθε ίδρυμα. Οι υποκαπνισμοί μπορούν να πραγματοποιηθούν σε θαλάμους κενού, σε θαλάμους με κανονική πίεση ή σε θαλάμους υπό πίεση με πίεση που κυμαίνεται μεταξύ 20 mmHg και 400 mmHg (Flieder, 1965; Craig, 1986).

Οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται στη θεραπεία κυμαίνονται ουσιαστικά μεταξύ 20°C και 37°C και οι χρόνοι έκθεσης μεταξύ 3 και 24 ωρών (Flieder, 1965; Craig, 1986). Για παράδειγμα, στη Γαλλία, οι τυπικές συνθήκες για την επεξεργασία εγγράφων με EtO το 2003 ήταν T= 25°C. RH=50%; 20 ώρες; και συγκέντρωση 500 gr/m³ (Rakotonirainy et al., 2003). Ο χρόνος έκθεσης εξαρτάται από την αναλογία του μείγματος αερίων και τη φύση της απεντόμωσης, π.χ., η εξάλειψη της μούχλας απαιτεί διπλάσιο χρόνο έκθεσης σε σχέση με την εξάλειψη των εντόμων (Strassberg 1978).

Πριν αφαιρεθούν τα επεξεργασμένα υλικά από τον θάλαμο υποκαπνισμού, θα πρέπει να εκτελούνται κύκλοι πλύσης με αέρα προκειμένου να αφαιρεθεί όσο το δυνατόν περισσότερο το υπολειμματικό EtO, καθώς αυτή η ένωση και επίσης ορισμένα από τα παράγωγά της, όπως η αιθυλενοχλωροϋδρίνη (που παράγεται με αντίδραση με ιόντα

χλωρίου) και η αιθυλενογλυκόλη (που σχηματίζεται με αντίδραση με την υγρασία στα υλικά) είναι εξαιρετικά τοξικά (Tateo et al., 2006; Mendes et al., 2007).

Στην πραγματικότητα, η έκθεση σε EtO αντιπροσωπεύει καρκινογόνο, μεταλλαξιογόνο, γονιδοτοξικό, αναπαραγωγικό, νευρολογικό και ευαισθητοποιητικό κίνδυνο για τους ανθρώπους (Ballard et al., 1986) και ταξινομείται ως καρκινογόνος κατηγορίας 1 από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC, 2008).

Σε κάθε πλύση κύκλου αέρα, ο θάλαμος εκκενώνεται και εισάγεται αέρας, άζωτο ή διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (US-EPA, 2004), θα πρέπει να πραγματοποιηθούν τέσσερις έως έξι κύκλοι πλύσης με αέρα για την τήρηση του επιτρεπόμενου ορίου έκθεσης στο EtO του 1 ppm ανά 8ωρο σταθμισμένο μέσο όρο (TWA) που επιβάλλεται από την Επαγγελματική Διοίκηση Ασφάλειας και Υγείας (OSHA, 2005).

Σε μια μελέτη που συγκρίνει τη σχετική χωρητικότητα διαφορετικών υλικών βιβλιοθήκης με το υπολειμματικό EtO, αποδεικνύεται ότι ορισμένα από τα ελεγχόμενα υλικά χρειάζονταν περισσότερους από 6 κύκλους πλύσης αέρα για να φτάσουν το 1 ppm λόγω των χαμηλότερων ρυθμών εκρόφησης τους (Hengemihle et al., 1995). Σε χαρτί όφσετ ξυλοπολτού και χαρτί δημοσιογραφικού χαρτιού, ακόμη και μετά από 8 και 13 κύκλους πλύσης αέρα, αντίστοιχα, υπήρχε ακόμα συγκέντρωση EtO περίπου 2 ppm.

Πάνω από φωτογραφικό φιλμ, μετά από 25 κύκλους πλύσης με αέρα, παρατηρήθηκε ακόμη συγκέντρωση 38 ppm EtO υπό τις δοκιμασμένες συνθήκες (Hengemihle et al., 1995).

Οι επεξεργασίες υποκαπνισμού EtO έχουν δείξει ότι επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του επεξεργασμένου χαρτιού. Οι επεξεργασίες EtO μπορούν να μειώσουν την αντοχή αναδίπλωσης (περίπου 40%), να αυξήσουν τον αριθμό του χαλκού (4-19%), να μειώσουν το βαθμό πολυμερισμού (2-8%) και να κιτρινίσουν ελαφρώς το χαρτί (Flieder, 1965). Μια ελαφρά μείωση στο pH του χαρτιού παρατηρείται μετά την αποστείρωση με EtO (Ponce-Jimenez et al., 2002).

Μετά την αποστείρωση των αρχειακών υλικών με οξείδιο του αιθυλενίου, γίνονται πιο ευαίσθητα σε μικροβιακή επίθεση. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να προκληθεί από την αφαίρεση ή τη διαταραχή της φυσικής ισορροπίας της χλωρίδας, η οποία θα έκανε τα υλικά πιο επιρρεπή στον αποικισμό από οποιονδήποτε ενεργό μικροοργανισμό με τον οποίο έρχεται σε επαφή (Craig, 1986; Valentin, 1986).

Η υψηλότερη ευαισθησία μπορεί να οφείλεται στην εναπόθεση μικρών ποσοτήτων αιθυλενογλυκόλης στα υλικά που θα αυξήσουν την υγροσκοπικότητα και θα λειτουργήσουν ως ενεργοποιητής των κονιδίων που καθιζάνουν στη συνέχεια (Florian, 2002).

Πρόσφατα, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα αποστείρωσης του EtO με την ακτινοβολία γάμμα και την κατάψυξη. Το EtO αποδείχθηκε ότι είναι η πιο αποτελεσματική μέθοδος, δεν μπόρεσε να ανακτηθεί DNA ή RNA μυκήτων από

επεξεργασμένα υλικά. Η καταστροφή αυτών των μορίων ακυρώνει τη μελλοντική μοριακή ανάλυση για τον εντοπισμό και τον χαρακτηρισμό παλαιών μικροβιακών μολύνσεων, επομένως μπορεί να γίνει διάγνωση για νέες επιμολύνσεις σε υλικά πολιτιστικής κληρονομιάς (Michaelse et al., 2013).

Υπολείματα του EtO σε βιβλία με υποκαπνισμό 20 χρόνια μετά τη θεραπεία δεν ανιχνεύονται (Sterflinger 2013).

Το EtO περιλαμβάνεται στο Παράρτημα III της Σύμβασης του Ρότερνταμ, το οποίο περιλαμβάνει φυτοφάρμακα και βιομηχανικές χημικές ουσίες που έχουν απαγορευτεί ή περιοριστεί αυστηρά για λόγους υγείας ή περιβάλλοντος και περιλαμβάνεται επίσης στο παράρτημα I του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 689/2008 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου σχετικά με τις εξαγωγές και εισαγωγές επικίνδυνων χημικών ουσιών (ΕΚ, 2008). Αν και έχει ήδη απαγορευτεί σε πολλές χώρες, η χρήση του EtO εξακολουθεί να επιτρέπεται σε ορισμένες, με περιορισμούς, συγκεκριμένα στα επίπεδα επαγγελματικής έκθεσης. Για παράδειγμα, η τιμή επιτρεπόμενου ορίου έκθεσης (PEL) για τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης κυμαίνεται μεταξύ 0,56ppm και 5 ppm και στις ΗΠΑ αυτή η τιμή είναι 1 ppm (EU-OSHA, 2009).

Φορμαλδεΐδη

Η φορμαλδεΐδη (CH_2O) συντέθηκε για πρώτη φορά το 1859, αλλά μόλις το 1867 αναγνωρίστηκε οριστικά. Αυτή η ένωση παράγεται εμπορικά από το 1889 (IARC, 2006). Εκτός από τη χρήση της για τη σύνθεση πολλών πιο πολύπλοκων οργανικών ενώσεων και υλικών, η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται επίσης ως μικροβιοκτόνο. Είναι ένα ηλεκτροφιλικό ενεργό μικροβιοκτόνο με την ικανότητα να αντιδρά με πολλά διαφορετικά αμινοξέα που υπάρχουν στο μικροβιακό κύτταρο, συμπεριλαμβανομένων των ομάδων πουρίνης και πυριμιδίνης τόσο του DNA όσο και του RNA, ένα μοναδικό χαρακτηριστικό αυτής της ένωσης (Paulus, 2004). Είναι εξαιρετικά αντιδραστικό και θεωρείται επίσης σποριοκτόνο, προσβάλλοντας τα σπόρια τόσο στην επιφάνεια όσο και εσωτερικά (Paulus, 2004:20; Fraise et al., 2013)

Η φορμαλδεΐδη είναι ένα αέριο που σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιήθηκε συχνά ως αέριο υποκαπνιστικό και επίσης χρησιμοποιήθηκε σε διάλυμα ως συντηρητικό στην παρασκευή κόλλας, όπως η πάστα αμύλου (Seibert, 1992). Ως υποκαπνιστικό, η φορμαλδεΐδη θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε ερμητικά κλειστό φούρνο, σε θερμοκρασία 30°C, σε αναλογία 250 gr/m³, με παρόμοια ποσότητα νερού να εξατμίζεται επίσης για να αποφευχθεί η αφυδάτωση και το ράγισμα υλικών, όπως περγαμηνή ή δέρμα. Τα αντικείμενα παραμένουν στο φούρνο για 24 έως 48 ώρες, ανάλογα με την επέκταση της προσβολής από μύκητες (Heim et al., 1968). Προτείνεται μια επεξεργασία υποκαπνισμού 12 ωρών με σχετική υγρασία πάνω από 60% και θερμοκρασία πάνω από 18°C. Επίσης, τα επεξεργασμένα υλικά θα πρέπει στη συνέχεια να εκτίθενται στον αέρα για αρκετές ώρες ή ημέρες, καθώς η φορμαλδεΐδη θα πολυμεριζόταν και θα κατακάθιζε ως επιφανειακή μεμβράνη στα υλικά και έτσι η εξάλειψή της ήταν μάλλον δύσκολη (Gallo, 1963).

Όταν εφαρμόζεται με υποκαπνισμό, έχει χαμηλή ισχύ διείσδυσης και περιορισμένη μυκητοκτόνο δράση (Valentín, 1999; Garcia et al., 2004). Αντί για την πρόληψη της

αφυδάτωσης, αυτοί οι συγγραφείς υποδεικνύουν ότι η εφαρμογή αυτής της θεραπείας σε υψηλά επίπεδα RH γίνεται για να αποτρέψει τη φορμαλδεΐδη από πολυμερισμό και καθίζηση σε επεξεργασμένα υλικά, που θα οδηγούσε στο σχηματισμό λευκής εναπόθεσης. Η φορμαλδεΐδη έχει αναφερθεί ότι προκαλεί δυσμενείς επιδράσεις σε αρχειακό υλικό και υλικό βιβλιοθήκης, όπως: διασταυρούμενη σύνδεση κυτταρίνης, απώλεια ευκαμψίας σε χαρτί και υλικά που περιέχουν πρωτεΐνη, όπως περγαμηνή, δέρματα και μετάξι, και επίσης ενισχύει τη διάβρωση της μελάνης χοληδόχου σιδήρου (Gallo , 1963; Valentín, 1999).

Όσον αφορά την τοξικότητα της φορμαλδεΐδης στον άνθρωπο, ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC), ταξινομεί τη φορμαλδεΐδη ως καρκινογόνο (Ομάδα 1), εκτός από πολλές άλλες επιπτώσεις στην υγεία, όπως ερεθισμό των ματιών, της μύτης και του λαιμού και της δερματίτιδας εξ επαφής (IARC, 2006). Τα όρια επαγγελματικής έκθεσης για αυτήν την ένωση ποικίλλουν ανάλογα με τη χώρα και μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία (IARC, 2006). Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου, η φορμαλδεΐδη δεν θα πρέπει πλέον να διατίθεται στην αγορά της Ευρωπαϊκής Ένωσης ως συντηρητικό για ίνες, δέρμα, καουτσούκ και πολυμερισμένα υλικά από την 01-07-2012 (EC, 2012).

Αζολικά αντιμυκητιακά

Οι **αζόλες** ή αλλιώς **αζόλια**, είναι ετεροκυκλικές ενώσεις που δομούνται συνήθως από πενταμελείς δακτυλίους, καθένας εκ των οποίων περιέχει ένα άτομο αζώτου (N) και τουλάχιστον ένα άλλο άτομο, λ.χ. αζώτου ή θείου (S) ή οξυγόνου (O), ή φθορίου (F), εξαιρουμένου του άνθρακα (C). Είναι κατά βάση αρωματικές ουσίες που έχουν δύο (2) διπλούς δεσμούς μέσα σε κάθε δακτύλιο. Σχηματίζουν έτσι σύνθετες ενώσεις με πενταμελείς δακτυλίους, όπως λ.χ. θειαδιαζόλες, οξαδιαζόλες, τριαζόλες, ιμιδαζόλες, πυραζόλες και πολλές άλλες. Είναι κατά βάση συνθετικές ή ημισυνθετικές ενώσεις, αμιγώς προϊόντα της έρευνας. Από τις αζόλες παράγονται χρήσιμα οργανικά μυκητοκτόνα.

Τα αζολικά αντιμυκητιακά είναι ενεργά στη μεμβράνη των μυκήτων μικροβιοκτόνα που μπορούν να ταξινομηθούν ως ιμιδαζόλες ή τριαζόλες ανάλογα με το αν περιέχουν δύο ή τρία άτομα αζώτου, αντίστοιχα, στον δακτύλιο αζόλης (Pérez-Rivera et al., 2009). Η πρώτη αζόλη με αντιμυκητιακή δράση αναφέρθηκε το 1944, αλλά μόλις το 1958 άρχισε να διατίθεται στην αγορά (Pérez-Rivera et al., 2009). Τις τελευταίες δεκαετίες, η εντατική έρευνα οδήγησε στην καθιέρωση ενώσεων αζόλης ως αντιμυκητιασικών για ανθρώπινη και κτηνιατρική χρήση και επίσης ως μυκητοκτόνα για αγροχημικούς σκοπούς (Paulus, 2004).

Αυτές οι ενώσεις δρουν αναστέλλοντας τη βιοσυνθετική οδό της εργοστερόλης, η οποία οδηγεί σε αλλαγές στη σύνθεση της στερόλης στις πλασματικές μεμβράνες των μυκήτων (Gollapudy et al., 2004). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μεταβολές στη ρευστότητα της μεμβράνης ή σε διαταραχή της μεμβράνης, προκαλώντας καθυστέρηση ή τελικά διακοπή της ανάπτυξης μυκήτων (Lamb et al., 2000; Paulus, 2004).

Συνολικά, το καλύτερο ανασταλτικό αποτέλεσμα στην ανάπτυξη των μυκήτων επιτεύχθηκε με δύο από τα αζολικά αντιμυκητιακά - τη μικοναζόλη και την εκοναζόλη σε συγκεντρώσεις 1 mol/m^3 (Fabri et al., 1997).

Καμία αζόλη δεν εμφάνισε μυκητοκτόνο δράση, παρά μόνο μυκητοστατική. Τα αντιμυκητιασικά αζόλης έχουν δείξει σε πολυάριθμες μελέτες ότι διαθέτουν εμβρυοτοξικό δυναμικό, συμπεριλαμβανομένων τερατογόνων επιδράσεων σε πειραματόζωα και ως εκ τούτου θα πρέπει να αποφεύγονται για χρήση από έγκυες γυναίκες (Giavini et al., 2010).

Αιθέρια έλαια

Τις τελευταίες δεκαετίες, η αυξανόμενη αντίσταση των μικροβίων στις διαθέσιμες αντιμυκητιακές ενώσεις έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών φυσικών προϊόντων που προέρχονται από φυτά που χρησιμοποιούνται συνήθως για τις εμπειρικές αντιμυκητιακές τους ιδιότητες στην παραδοσιακή ιατρική. Τα φυσικά προϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως καθαρές ενώσεις είτε ως τυποποιημένα φυτικά εκχυλίσματα, όπως τα αιθέρια έλαια (Abad et al., 2007).

Τα αιθέρια έλαια αποτελούνται κυρίως από τερπενοειδή ενώσεις (Karpouhtsis et al., 1998). Τα αρωματικά τερπένια είναι κυκλικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα τους συσσωρεύονται στη λιπιδική διπλοστοιβάδα της μικροβιακής κυτταρικής μεμβράνης σύμφωνα με έναν συντελεστή κατανομής που είναι ειδικός για κάθε ένωση. Αυτή η συσσώρευση οδηγεί σε αλλοίωση της δομής και της λειτουργίας της μεμβράνης, ασκώντας δηλαδή αρνητικές επιπτώσεις στην κινητήρια δύναμη του πρωτονίου (Sikkema et al., 1994).

ΠΑΡΑΓΩΓΑ ΦΑΙΝΟΛΗΣ

Υπάρχουν πολλά παράγωγα φαινόλης που χρησιμοποιούνται για τις απολυμαντικές και συντηρητικές τους ιδιότητες. Αυτές οι ενώσεις είναι αντιμυκητιακά δραστικά στη μεμβράνη, προκαλώντας κυρίως βλάβες στην πλασματική μεμβράνη των μυκήτων (Russell, 2003).

Όπως τα οξέα, τα παράγωγα φαινόλης διασπούν ιόντα υδρογόνου στο διάλυμα και μπορούν να σχηματίσουν άλατα. Η αντιμικροβιακή τους δράση εμφανίζεται μόνο σε αδιάσπαστη κατάσταση. Όταν η ένωση διαχωρίζεται, τα αρνητικά φορτισμένα ανιόντα της απωθούνται από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του μικροβιακού κυττάρου και επομένως δεν μπορούν να ασκήσουν αντιμικροβιακή δράση. Αυτό σημαίνει ότι για να διατηρηθούν οι αντιμικροβιακές ιδιότητες αυτών των ενώσεων στο μέγιστο, πρέπει να ληφθεί υπόψη το pK_a τους, το pH δηλαδή στο οποίο το 50% της φαινόλης βρίσκεται σε κατάσταση διάστασης (Paulus, 2004). Σε pH κάτω του pK_a , η ένωση υπάρχει κυρίως ως ουδέτερο είδος, ενώ πάνω από αυτή την τιμή θα έχει κατά κύριο λόγο αρνητικό φορτίο. Με αυτόν τον τρόπο, για παράδειγμα, εάν το pK_a μιας φαινόλης είναι 5.0, θα είναι πιο αποτελεσματικό σε τιμές pH κάτω από 5.0.

- **Διχλωροφένη**

Η διχλωροφένη (4-χλωρο-2-[(5-χλωρο-2-υδροξυφαινυλ)μεθυλ]φαινόλη), επίσης γνωστή με τις εμπορικές ονομασίες Preventol GD ή Panacide, είναι μια χλωριωμένη διοφαινόλη που παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1929 (Block, 2001). Εκτός από το ότι χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο για χαρτί, χαρτόνι, υφάσματα, κόλλες και ως αντιολισθητικό στην κατασκευή χαρτιού, χρησιμοποιείται επίσης για τη θεραπεία μυκητιασικών λοιμώξεων του δέρματος, ως μικροβιοκτόνο σε σαπούνια και καλλυντικά και ως ανθελμινθικό (καταπολεμών τους έλμινθες ή αλλιώς λεβίθες δηλαδή παρασιτικοί σκώληκες, οξύουρους, ασκαρίδες, τοξόκαρα,τριχινέλλα, αγκυλόστομα, εινόκοκκος, ταινίες), (Block, 2001; Cox et al., 2004). Αυτή η ένωση είναι ένα ασθενές οξύ με τιμές pKa ίσες με 7.66 και 11.60 για τις δύο ομάδες υδροξυλίου και μπορεί να επηρεάσει ένα πλήθος μικροβιακών ενδοκυτταρικών στόχων (McBain et al.,2001; Escalada et al., 2011).

Οι ανασταλτικές του διαδικασίες εξαρτώνται από τη συγκέντρωση και ποικίλλουν από τη δράση ως αντιμεταφορέας πρωτονίων καλίου και αποσύνδεση της αναπνοής, στην ανταγωνιστική αναστολή της δέσμευσης NADH από τη μηλική αφυδρογονάση (McBain et al., 2001). Είναι ισχυρά αποτελεσματική κατά της ζύμης και των νηματωδών μυκήτων. Επειδή είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό, το διχλωροφένιο εφαρμόζεται συνήθως σε οργανικούς διαλύτες ή σε στερεά κατάσταση (Paulus,2004).

Με τεχνητή γήρανση το διχλωροφένιο προκάλεσε μείωση του βαθμού πολυμερισμού και της λευκότητας των δειγμάτων χαρτιού σε δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με διχλωροφένη σε αιθανόλη (15 mol m⁻³).Από την άλλη πλευρά, οι τιμές του pH παρέμειναν πρακτικά ίδιες (Triolo et al.,1968).

Το διχλωροφένιο δεν αλλάζει το pH του χαρτιού, αν και μπορεί να προκαλέσει επιβλαβείς επιπτώσεις όταν εφαρμόζεται σε έγγραφα γραμμένα με μελάνι (αυτά τα αποτελέσματα δεν καθορίζονται) και αντιπροσωπεύει έναν πιθανό κίνδυνο για το χαρτί λόγω απελευθέρωσης χλωρίου. Έτσι, το διχλωροφένιο προτάθηκε μόνο για άγραφο χαρτί ή για εμποτισμό στυπόχαρτου για την παρεμβολή υγρών βιβλίων (Kowalik, 1980). Το διχλωροφένιο μπορεί να προκαλέσει ήπιο ερεθισμό του δέρματος και σοβαρό ερεθισμό των ματιών (Paulus, 2004).

Ορθο-φαινυλοφαινόλη

Η ορθο-φαινυλοφαινόλη (C₁₂H₁₀O), επίσης γνωστή με τις εμπορικές ονομασίες Preventol O, Torane ή Dowicide, είναι ένα ενεργό στη μεμβράνη μικροβιοκτόνο με ευρύ φάσμα δράσης, που καλύπτει βακτήρια, ζυμομύκητες και μύκητες (Valentín et al.,1999; Paulus, 2004: 556). Αυτή η ένωση επιδεικνύει αντιμικροβιακή δράση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (μεταξύ 10 και 50 ppm, pH 5-8) και αποδίδει καλύτερα σε όξινο, ουδέτερο ή ασθενώς βασικό περιβάλλον (pKa=11,6) (Paulus, 2004:556).

Επειδή είναι λιγότερο τοξική από τη θυμόλη, η ορθο-φαινυλοφαινόλη (OPP) άρχισε να συνιστάται σε υποκατάσταση αυτής της ένωσης σε θαλάμους υποκαπνισμού (Haines et al., 1986). Εφαρμόστηκε επίσης απευθείας σε μολυσμένα έγγραφα, με παρεμβολή ή τύλιγμα με χαρτί εμποτισμένο σε υδατικό διάλυμα 10%. Λόγω της χαμηλής

μεταβλητότητας του OPP, η δραστηριότητα υποκαπνισμού του θα διαρκούσε για έξι μήνες ή περισσότερο (Strassberg, 1978). Η OPP χρησιμοποιήθηκε επίσης ως συντηρητικό σε προϊόντα αποκατάστασης, συνθετικές κόλλες και ζωικές κόλλες (Valentín et al., 1999).

Η αντιμυκητιακή δράση της OPP, οι δεν είναι σε θέση να καταστήσει μη βιώσιμες όλες τις αποικίες μυκήτων που δοκιμάστηκαν και την περιγράφουν ως μια μη αποτελεσματική μέθοδο για τη θεραπεία βιβλίων και χαρτιών που έχουν μολυνθεί με μούχλα. Η OPP που εφαρμόζεται με θερμική ομίχλη, είχε μυκητοστατική αλλά όχι μυκητοκτόνο δράση σε σπόρια, βλαστικά σωληνάρια και μυκήλιο όλων των ελεγχόμενων στελεχών. Επιπλέον, μπορεί να αφήσει μια πολύ ερεθιστική και αποπνικτική οσμή στον αέρα που επιμένει για τουλάχιστον 15 ημέρες (Rakotonirainy et al., 1999; Haines et al., 1986).

Η OPP έχει αναφερθεί ότι προκαλεί αλλοιώσεις σε χάρτινα υλικά, όπως αλλαγές στο χρώμα, αποπολυμερισμό των συγκολλητικών και επιτάχυνση της γήρανσης (Triolo et al., 1968; Valentín et al., 1999).

Το άλας νατρίου της OPP (SOPP), με τις εμπορικές ονομασίες Preventol ON ή Dowicide A, χρησιμοποιήθηκε επίσης σπάνια ως αντιμυκητιακή ένωση για χάρτινα είδη, αλλά ο έντονος χρωματισμός του θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρούς λεκέδες στο χαρτί (Valentín et al., 1999). Σύμφωνα με τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC, 1999b), η OPP δεν μπορεί να ταξινομηθεί ως προς την καρκινογένεια του για τον άνθρωπο (Ομάδα 3), αν και το SOPP θεωρείται ως πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Ομάδα 2B).

- **Πενταχλωροφαινόλη**

Η πενταχλωροφαινόλη (C_6HCl_5O), με τις εμπορικές ονομασίες Dowicide 7, G, EC-7 ή Preventol P, είναι μια χλωριωμένη φαινόλη που συντέθηκε για πρώτη φορά το 1841 αλλά δεν κατασκευάστηκε σε μεγάλες ποσότητες μέχρι το 1936 (Miller et al., 1969). Είναι ένα εξαιρετικά λιπόφιλο ασθενές οξύ με pK_a 4,75, και θεωρείται μικροβιοκτόνο ευρέος φάσματος (Fernández Freire et al., 2005).

Χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως μυκητοκτόνο για βιβλία, υφάσματα και ξύλο, αν και προσβάλλει μέταλλα και χρωστικές ουσίες και υποβαθμίζει το χαρτί και το ξύλο (Valentín et al., 1999). Η πενταχλωροφαινόλη μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τα αρχαιακά υλικά (Strassberg, 1978). Η πενταχλωροφαινόλη θεωρείται καρκινογόνος από τον Διεθνή Οργανισμό Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC, 1999c) και αναφέρεται ως ρύπος προτεραιότητας λόγω της αργής και ατελούς βιοαποδόμησής της (Fernández Freire et al., 2005). Για αυτούς τους λόγους, η χρήση της πενταχλωροφαινόλης απαγορεύεται ως φυτοπροστατευτικό προϊόν και περιορίζεται αυστηρά ως βιοκτόνο στην Ευρωπαϊκή Ένωση και σε πολλές άλλες χώρες (Valentín and Garcia, 1999; Paulus, 2004; Fernández Freire et al., 2005; EC, 2008, US-EPA, 2008b).

- **Θυμόλη**

Η θυμόλη (2-ισοπροπυλ-5-μεθυλφαινόλη) είναι μια φυσική μονοτερπενική φαινόλη. Χρησιμοποιείται ήδη στην αρχαία Αίγυπτο για τη διατήρηση των μούμιων (Naroli et al., 2010), υπάρχει στα αιθέρια έλαια αρωματικών φυτών όπως το θυμάρι, η ρίγανη (Numpraque et al., 2011). Ως ενεργό στη μεμβράνη μικροβιοκτόνο, μεταβάλλει τη διαπερατότητα του μικροβιακού κυττάρου και προκαλεί αλλοιώσεις στη μορφολογία της υφής, με αποτέλεσμα μειωμένες διαμέτρους υφών και λύση του τοιχώματος της υφής, επιτρέποντας την απώλεια μακρομορίων (Klarić et al., 2007; Numpraque et al., 2011).

Η θυμόλη έχει μικρή διαλυτότητα στο νερό και 10,6 pKa (Coimbra et al., 2011). Χρησιμοποιείται κυρίως στην κρυσταλλική του μορφή ως εξαχνώσιμο στερεό, σε θαλάμους υποκαπνισμού. Άλλες μέθοδοι θεραπείας περιλαμβάνουν την τοποθέτηση βιβλίων με παρεμβολή χαρτιού εμποτισμένου με θυμόλη ή μέσα σε κορνίζες, παρέχοντας συνεχή επαφή των αντικειμένων με τους αντιμυκητιακούς ατμούς, παρατείνοντας έτσι την επίδρασή του (Strassberg, 1978; Daniels et al., 1986). Μπορεί επίσης να εφαρμοστεί απευθείας σε χαρτί σε αιθανολικό διάλυμα 10% (Strassberg, 1978).

Όσον αφορά την τοξικότητά της για τον άνθρωπο, η θυμόλη έχει αποδειχθεί ότι έχει γονοτοξική δράση (Karpouhtsis et al., 1998; Buyukleyla et al., 2009), που σημαίνει ότι είναι ικανή να βλάψει το DNA, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε κυτταρικές μεταλλάξεις και πιθανώς καρκίνο.

Το 1983 η θυμόλη ήταν σχεδόν το αποκλειστικό υποκαπνιστικό που χρησιμοποιήθηκε σε αρχεία στο Ηνωμένο Βασίλειο (Craig, 1986). Οι συνθήκες με τις οποίες εφαρμόστηκε η θυμόλη διέφεραν σχεδόν ανάλογα με το κάθε ίδρυμα. Η συγκέντρωση που χρησιμοποιήθηκε κυμαινόταν από 1 έως 90 g/m³ και ο χρόνος έκθεσης από 24 ώρες έως 3 εβδομάδες (Craig, 1986). Η αποτελεσματικότητα της θυμόλης ως αντιμυκητιασικού παράγοντα για το χαρτί έχει δοκιμαστεί από αρκετούς ερευνητές. Δείγματα διηθητικού χαρτιού που εμβολιάστηκαν με τέσσερα κυτταρολυτικά είδη μυκήτων και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με θυμόλη με υποκαπνισμό (20 g/m³), με σταθερή θερμοκρασία (73°C) για 72 ώρες, δεν εμφάνισαν ανάπτυξη μυκήτων, σε σύγκριση με δείγματα ελέγχου που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία που εμφάνισαν ισχυρή ανάπτυξη μυκήτων. Ωστόσο, μετά την επεξεργασία, μετά από άλλες 3 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου, όλα τα επεξεργασμένα δείγματα εμφάνισαν αναγέννηση μυκήτων, γεγονός που δείχνει ότι η θυμόλη δεν σκότωσε τα σπόρια (Craig, 1986). Δείγματα εμβολιασμένου διηθητικού χαρτιού που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία σε δωμάτιο με 33 gr/m³ εξατμισμένης θυμόλης για 14 ημέρες, με θερμοκρασία 26,7°C, η αντιμυκητιακή αγωγή ήταν εντελώς αναποτελεσματική (Flieder 1965).

Η ίδια επεξεργασία θυμόλης που περιγράφηκε παραπάνω, προκάλεσε αλλαγές στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων διηθητικού χαρτιού. Συγκεκριμένα, η αντοχή αναδίπλωσης μειώθηκε σημαντικά (27-63%) και η μηχανική αντίσταση μειώθηκε ελαφρά (περίπου 10%), αν και οι χημικές ιδιότητες (αριθμός χαλκού, βαθμός πολυμερισμού και pH) παρέμειναν ίδιες και πρακτικά δεν υπήρχε κιτρίνισμα (Flieder, 1965).

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

Η φωτοκατάλυση είναι το είδος της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ενός ημιαγωγού παρουσία μιας πολύ συγκεκριμένης περιοχής ακτινοβολίας. Αυτή η χημική διαδικασία έχει χρησιμοποιηθεί για την αποσύνθεση αρκετών ρύπων και βιολογικών μολύνσεων (Pyrgiotakis et al., 2008). Το διοξείδιο του τιτανίου ήταν η πιο χρησιμοποιούμενη και μελετημένη ένωση για αυτούς τους σκοπούς, συγκεκριμένα για την προστασία των υλικών κληρονομιάς και επομένως περιγράφεται περαιτέρω παρακάτω.

- **Διοξείδιο τιτανίου**

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι μια φυσική ένωση που υπάρχει πιο συχνά ως τετραγωνικοί κρυσταλλίτες ανατάσης ή ρουτιλίου, οι οποίοι αντιπροσωπεύονται ως οκταεδρικές δομές του (TiO_2^{6-}) (Gavriliu et al., 2009). Το ακατέργαστο TiO_2 ή λευκό τιτανίου έχει χρησιμοποιηθεί ως χρωστική ουσία από τις αρχές του 20^{ου} αιώνα και εξακολουθεί να εφαρμόζεται στη σύγχρονη τέχνη στις μέρες μας. Σύντομα απέκτησε και άλλες λειτουργίες, όπως την παροχή λευκότητας και αδιαφάνειας σε τρόφιμα, φάρμακα ή οδοντόκρεμες. Είναι ένας εξαιρετικός φωτοκαταλύτης ημιαγωγών, ο οποίος μετατρέπει αποτελεσματικά την φωτεινή ενέργεια σε χημική ενέργεια (Markowska-Szczupak et al., 2011). Το TiO_2 έχει χρησιμοποιηθεί ως αυτο-απολυμαντική ένωση σε επιφανειακές επικαλύψεις και στον καθαρισμό νερού και αέρα (Huang et al., 2000; Chawengkijwanich et al., 2008; Afsharpour et al., 2011). Η γνώση για τη μικροβιοκτόνο δράση του TiO_2 είναι μάλλον πρόσφατη, καθώς οι πρώτες δημοσιευμένες μελέτες σχετικά με αυτό το θέμα χρονολογούνται από το 1985 (Matsunaga et al., 1988).

Η μικροβιοκτόνος δράση του διοξειδίου του τιτανίου οφείλεται στις φωτοκαταλυτικές του ιδιότητες. Όταν φωτίζεται με υπεριώδη ακτινοβολία μικρότερη από 385 nm, το TiO_2 παράγει ισχυρή οξειδωτική ισχύ, παράγοντας αντιδραστικά είδη όπως ρίζες υδροξυλίου και ιόντα υπεροξειδίου, τα οποία μπορούν να αποσυνθέσουν και να ανοργανοποιήσουν οργανικές ενώσεις, προκαλώντας θανατηφόρες βλάβες σε μικροοργανισμούς (Blake et al., 1999).

Ωστόσο, η ευαισθησία των μυκήτων σε αυτό το είδος θεραπείας είναι σημαντικά πιο αδύναμη από αυτή των βακτηρίων (Gavriliu et al., 2009; Markowska-Szczupak et al., 2011). Σύμφωνα με τους Markowska-Szczupak et al. (2011), αυτό συμβαίνει λόγω της χημικής σύνθεσης, της δομής και του πάχους των μυκητιακών κυτταρικών τοιχωμάτων, σε σύγκριση με τα βακτήρια, δηλαδή της παρουσίας χιτίνης αντί πεπτιδογλυκάνης στα κυτταρικά τοιχώματα. Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής δείχνουν ότι το TiO_2 που ακτινοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία μπορεί να δράσει μόνο ως μυκητοστατικό και δεν επηρεάζει τα κονίδια (Gavriliu et al., 2009; Markowska-Szczupak et al., 2011).

Πρόσφατα, το TiO_2 έχει μελετηθεί ως ένα νανοσύνθετο σε στρώσεις για την προστασία χάρτινων εγγράφων και έργων τέχνης από την υπεριώδη ακτινοβολία, τα ρυπογόνα αέρια, τη μούχλα και τα βακτήρια (Afsharpour et al., 2011). Σε αυτή τη μελέτη, τα νανοσωματίδια TiO_2 διασκορπισμένα σε αιθανόλη (0,2% w/v) εφαρμόστηκαν με

ψεκασμό δειγμάτων χαρτιού Whatman επικαλυμμένα με 0,7% Klucel G (υδροξυπροπυλοκυτταρίνη).

Οι αντιμυκητιακές ιδιότητες του TiO_2 δοκιμάστηκαν σε *Aspergillus niger* και *Penicillium* sp. Η επικάλυψη TiO_2 μπορεί να αποτρέψει το σχηματισμό βιοφίλμ αντί να σκοτώνει τους μικροοργανισμούς (Afsharpour et al., 2011). Ένα βιοφίλμ είναι μια κοινότητα μικροβιακών κυττάρων που προσκολλώνται σε μια επιφάνεια και σε άλλα κύτταρα μέσα σε μια εξωκυτταρική πολυμερή μήτρα.

Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά των κυττάρων που αναπτύσσονται σε βιομεμβράνες είναι η αυξημένη αντοχή τους σε αντιμικροβιακούς παράγοντες, εκτός από τη σημαντική αυξημένη ανοχή τους σε χημικές, βιολογικές ή φυσικές καταπονήσεις (Harding et al., 2009).

Οι επιδράσεις του νανοσύνθετου οξειδίου του τιτανίου στις φυσικές και χημικές ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού αξιολογήθηκαν πριν και μετά την τεχνητή γήρανση. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα νανοσωματίδια TiO_2 από μόνα τους προκάλεσαν μια μικρή χημική αποικοδόμηση της κυτταρίνης και επιτάχυναν το ξεθώριασμα των οργανικών χρωστικών. Αυτό το φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε με το νανοσύνθετο με το στρώμα Klucel G.

Ως εξής, η υδροξυπροπυλοκυτταρίνη μπορεί να προστατεύει το χαρτί από τη φθορά που καταλύεται από το TiO_2 (Afsharpour et al., 2011). Μια επιφάνεια TiO_2 όταν φωτίζεται, σχηματίζει ρίζες υδροξυλίου και δραστικά είδη οξυγόνου. Αυτά τα ασταθή χημικά είδη μπορούν να αντιδράσουν με την κυτταρίνη, γεγονός που μπορεί να δικαιολογήσει τα αποτελέσματα που λαμβάνονται. Από την άλλη πλευρά, τόσο τα νανοσωματίδια μόνα τους όσο και πάνω από το στρώμα Klucel G προστατεύουν το χαρτί από την απώλεια αντοχής σε εφελκυσμό (Afsharpour et al., 2011).

Όσον αφορά τους κινδύνους για την υγεία, ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο, θεωρεί το διοξείδιο του τιτανίου ως πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο - Ομάδα 2B (IARC, 2010). Έρευνα σχετικά με την εφαρμογή εξαιρετικά λεπτών σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου σε υγιές δέρμα αποκάλυψε ότι η ένωση διεισδύει μόνο στα εξωτερικά στρώματα του δέρματος. Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχουν διαθέσιμες μελέτες σχετικά με τη διείσδυση του TiO_2 σε υποβαθμισμένο δέρμα (IARC, 2010).

ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΕΤΑΡΤΟΤΑΓΟΥΣ ΑΜΜΩΝΙΟΥ

Οι ενώσεις τεταρτοταγούς αμμωνίου (Quats) ανακαλύφθηκαν από τον August Hofmann το 1851 (Paulus, 2004). Αυτά τα ενεργά στη μεμβράνη μικροβιοκτόνα είναι κατιονικά επιφανειοδραστικά που έλκονται από την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του μικροβιακού κυττάρου, σχηματίζοντας έναν ηλεκτροστατικό δεσμό με τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις στο κυτταρικό τοίχωμα (Paulus, 2004; Fraise et al., 2013). Η διαπερατότητα του κυτταρικού τοιχώματος μεταβάλλεται προκαλώντας διαρροή χημικών ειδών και επιτρέποντας στα ενεργά συστατικά του μικροβιοκτόνου να διεισδύσουν στην κυτταρική μεμβράνη, οδηγώντας τελικά σε κυτταρικό θάνατο (Paulus, 2004:130; Fraise et al., 2013).

Είναι μυκητοστατικές και όχι μυκητοκτόνες ενώσεις και είναι πιο αποτελεσματικές σε αλκαλικό και ουδέτερο pH (Fraise et al., 2013). Ορισμένα θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικά με επιζήμια επίδραση στο ανοσοποιητικό σύστημα (Nittérus, 2000b).

Dimethyl-lauryl-benzyl ammonium bromide

Χρησιμοποιείται στην ιατρική ως απολυμαντικό χαμηλού επιπέδου χωρίς σποριοκτόνο δράση (Bello-Gonzalez et al., 2008). Η ένωση, με την εμπορική ονομασία Sterinol, έχει δοκιμαστεί για την απολύμανση του χαρτιού που έχει προσβληθεί από μούχλα σε ζεστό λουτρό 15 λεπτών που περιέχει 0,75–1,0% ενός εμπορικού 10% υδατικού διαλύματος διμεθυλ-λαυρυλ-βενζυλίου (Strzelczyk και Rozanski 1986).

Το βρωμιούχο αμμώνιο (Sterinol) ήταν αποτελεσματικό στα ελεγχόμενα αντικείμενα. Παρόλα αυτά συνιστάται μετά την απολύμανση τα αντικείμενα να πλένονται καλά με νερό βρύσης και αποσταγμένο νερό για να αφαιρεθεί το υπόλοιπο Quat, αφού η ένωση αυτή έχει την ικανότητα να συσσωρεύεται στο χαρτί. Εάν παραμείνει στο χαρτί, μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τις φυσικές ιδιότητες, το pH, τη λευκότητα και την περιεκτικότητα σε άλφα κυτταρίνη του κατεργασμένου υλικού (Strzelczyk et al., 1986).

Lauryl-dimethyl-Carbethoxymethyl ammonium bromide

Χρησιμοποιήθηκε στο παρελθόν σε αρχεία και βιβλιοθήκες για την εξάλειψη της μούχλας. Τα αρνητικά αποτελέσματα του στην κυτταρίνη είναι χαρακτηριστικά, το χαρτί εμφανίζει σκουρότερο χρώμα και χαμηλότερο PH (Strassberg, 1978). Λόγω των επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων του μπορεί επίσης να επηρεάσει την πρόσφυση των μελανιών που χρησιμοποιούνται στο χαρτί (Triolo et al., 1968; Strassberg, 1978).

4.1.2.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι φυσικές αντιμυκητιακές μέθοδοι είναι αυτές που δεν απαιτούν την εφαρμογή χημικών ενώσεων. Δεν αφήνουν κατάλοιπα από μόνα τους, κάτι που μπορεί να είναι θετικό χαρακτηριστικό, αλλά για τον ίδιο λόγο ασκούν μόνο μια στιγμιαία δράση. Οι φυσικές αντιμυκητιακές μέθοδοι περιγράφονται παρακάτω:

Αφυδάτωση

Το νερό είναι ένας από τους κύριους περιοριστικούς παράγοντες για την ανάπτυξη των μυκήτων και η αφυδάτωση συνίσταται στη μείωση ή ακόμα και στη διακοπή της διαθεσιμότητας νερού στους μικροοργανισμούς. Ήδη στους πρώιμους πολιτισμούς, η ξήρανση του κρέατος και των ψαριών χρησιμοποιήθηκε ως μέθοδος συντήρησης τροφίμων (Hugo, 1995).

Στη διατήρηση της πολιτιστικής κληρονομιάς, η μερική αφυδάτωση (η πλήρης αφυδάτωση θα έκανε τα υλικά του χαρτιού να γίνουν εύθραυστα) ή η ξήρανση, θεωρείται από πολλούς ως ο καλύτερος τρόπος για να σταματήσει η ανάπτυξη μυκήτων σε υγρά υλικά. Θα πρέπει να εκτελείται γρήγορα για να αποτραπεί η μικροβιακή ανάπτυξη, αλλά από την άλλη πλευρά, συνιστάται η αργή ξήρανση για την αποφυγή αλλαγών διαστάσεων σε αντικείμενα πολιτιστικής κληρονομιάς. Η αφυδάτωση μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας εξοπλισμό αφύγρανσης (οι ανεμιστήρες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της κυκλοφορίας του αέρα) και το τύλιγμα ή την παρεμβολή υγρών αντικειμένων με στεγνά απορροφητικά υλικά. Το στέγνωμα των αντικειμένων πρέπει να γίνεται υπό περιορισμούς για την αποφυγή παραμορφώσεων και αλλαγών διαστάσεων, για παράδειγμα, το στέγνωμα βιβλίων εμποτισμένων με νερό χωρίς αφαίρεση από τα ράφια (Florin, 1997, 2002). Ωστόσο, μεγάλοι όγκοι υγρών απορροφητικών υλικών, όπως ράφια γεμάτα βιβλία, θα ανταποκριθούν αργά σε ένα ξηρό περιβάλλον λόγω της αυτορυθμιστικής δράσης του (Garside et al., 2011) και θα παραμείνουν υγρά για αρκετές ημέρες, γεγονός που μπορεί να επιτρέψει την ανάπτυξη μύκητες. Η ξήρανση στον αέρα θεωρείται ως η λιγότερο δαπανηρή από όλες τις μεθόδους ανάκτησης όσον αφορά το άμεσο κόστος .



Εικόνα 4.6. Το στέγνωμα του αρχαιακού υλικού με ήπιους τρόπους χρησιμοποιώντας διηθητικά χαρτιά (αρχείο ΚΚΕ)

Ακτινοβολία γάμμα

Η ακτινοβολία γάμμα (γ-ακτινοβολία) είναι η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υψηλότερης ενέργειας και μικρότερου μήκους κύματος. Μεταξύ άλλων λειτουργιών, αυτό το είδος ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συχνά ως αποστειρωτής σε διάφορους τομείς όπως η ιατρική, η φαρμακευτική ή η γεωργία. Λαμβάνεται συνήθως από το Cobalt 60, ένα ραδιοϊσότοπο που εκπέμπει συνεχώς ακτίνες γάμμα και επομένως το θάλαμο ακτινοβολίας πρέπει να θωρακίζεται σωστά από το εξωτερικό για την αποφυγή κινδύνων για την υγεία. Η αντιμικροβιακή επίδραση της ακτινοβολίας γ φάνηκε από τον Mink ήδη το 1896 (Hugo, 1995; Cortella et al., 2020). Η μικροβιοκτόνος δραστηριότητα αυτής της εξαιρετικά διεισδυτικής ακτινοβολίας ιονισμού οφείλεται στην ικανότητά της να δημιουργεί ρίζες ικανές να διασπούν δεσμούς άνθρακα-άνθρακα καταστρέφοντας έτσι το κυτταρικό DNA και καθιστώντας τα μικροβιακά κύτταρα μη βιώσιμα (Bank et al., 2008).

Η απολύμανση αρχειακού υλικού με ακτινοβολία γ μελετήθηκε για πρώτη φορά στη Σοβιετική Ένωση στις αρχές της δεκαετίας του 1960 (Tomazello et al., 1995; Magauda, 2004). Έκτοτε, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες προκειμένου να καθοριστεί το ελάχιστο επίπεδο ακτινοβολίας που απαιτείται για την εξάλειψη των μυκητιακών ειδών που προσδιορίζονται σε γραφικά έγγραφα, καθώς και να αξιολογηθούν οι επιπτώσεις της γ-ακτινοβολίας στα χάρτινα υλικά βραχυπρόθεσμα και μακροπρόθεσμα.

Στην αναθεωρημένη βιβλιογραφία, αναφέρονται αρκετές ελάχιστες θανατηφόρες δόσεις ακτινοβολίας, κάτι που δεν προκαλεί έκπληξη, καθώς αξιολογήθηκαν διαφορετικά είδη μυκήτων και η ευαισθησία στην ακτινοβολία γ ποικίλλει ανάλογα με το είδος (Pavon Flores, 1976; Butterfield, 1987; Tomazello et al., 1995; Adamo et al., 2001, 2003; Da Silva et al., 2006). Η ελάχιστη θανατηφόρα δόση ακτινοβολίας για όλα τα είδη μυκήτων που δοκιμάστηκαν από τον Pavon Flores (1976) ήταν 18 kiloGray (kGy) με ρυθμό 5 kGy h⁻¹.

Παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αύξηση στην ένταση της μελάγχρωσης σε ορισμένα είδη μυκήτων μετά την ακτινοβολήση, η οποία θα μπορούσε να αποτελεί πρόβλημα όταν τα έγγραφα πολιτιστικής κληρονομιάς αντιμετωπίζονται με αυτή τη μέθοδο (Pavon Flores, 1976). Χημική αλλοίωση παρατηρείται κυρίως σε χαρτιά με υψηλή περιεκτικότητα σε κυτταρίνη, σε σύγκριση με χαρτιά με υψηλή περιεκτικότητα σε λιγνίνη, όπως η εφημερίδα, αποκαλύπτοντας μια προστατευτική δράση της λιγνίνης, (Pavon Flores, 1976).

Αυτά τα αποτελέσματα για τη φθορά του χαρτιού μπορούν να δικαιολογηθούν από την επίδραση της ακτινοβολίας γ στα οργανικά υλικά. Με τον ίδιο μηχανισμό λειτουργεί σε μικροοργανισμούς, μέσω του σχηματισμού ριζών που αλλοιώνουν την οργανική ύλη, μπορεί επίσης να δράσει σε άλλα οργανικά υλικά, όπως η κυτταρίνη.

Η ακτινοβολία προκαλεί παρόμοια φθορά με την τεχνητή γήρανση. Επίσης, η συνδυασμένη θεραπεία της ακτινοβολήσης που ακολουθείται από τεχνητή γήρανση δρα συνεργιστικά, αφού τα επιδεινωτικά αποτελέσματα αυτού του συνδυασμού είναι πιο σοβαρά από το άθροισμα των επιπτώσεων των δύο ξεχωριστών θεραπειών (Butterfield,

1987). Επομένως, η θερμότητα μπορεί να δρα ως καταλύτης στις επιδεινούμενες αντιδράσεις που προκαλούνται από την ακτινοβολία.

Οι αλλοιώσεις που προκαλούνται από την ακτινοβολία είναι παρόμοιες με αυτές που προκαλούνται από την τεχνητή γήρανση και ο συνδυασμός και των δύο θεραπειών έχει συνεργιστική επίδραση στην υποβάθμιση της κυτταρίνης, που αποκαλύπτεται από μια δραστική πτώση στον βαθμό πολυμερισμού. Επιπλέον γίνεται μια πολύ μικρή μείωση του pH και ένα σημαντικό κιτρίνισμα στα ακτινοβολημένα δείγματα, ιδιαίτερα μετά τη γήρανση (Adamo et al., 1998). Η έκθεση στην ακτινοβολία γ έχει αποδειχθεί ότι καθιστά την κυτταρίνη πιο ευαίσθητη σε περαιτέρω προσβολές (Adamo et al., 2003). Ο αποπολυμερισμός που προκαλείται από την ακτινοβολία διασπά το πολυμερές κυτταρίνης σε μικρότερες μονάδες που μπορούν να είναι πιο εύκολα διαθέσιμες σε βιοαπειρογόνα.

Συνοψίζοντας μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η αντιμυκητιακή δράση της γ-ακτινοβολίας εξαρτάται από τη δόση και ποικίλλει ανάλογα με το είδος των μυκήτων και το στάδιο ανάπτυξης των μυκήτων. Η έκθεση στην ακτινοβολία γ μπορεί να προκαλέσει τους μύκητες να παράγουν περισσότερα έγχρωμα μεταβολικά προϊόντα και μετά την ακτινοβολία το επεξεργασμένο χαρτί θα γίνει πιο ευαίσθητο σε περαιτέρω βιολογική αλλοίωση. Η ακτινοβολία γάμμα μπορεί να προκαλέσει σοβαρό αποπολυμερισμό της κυτταρίνης και σημαντικό κιτρίνισμα, το οποίο ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό από την τεχνητή γήρανση. Από την άλλη πλευρά, η μηχανική αντίσταση και το pH των ακτινοβολημένων χαρτιών παραμένουν πρακτικά ανεπηρέαστα. Αυτή η αντιμυκητιακή θεραπεία δεν αφήνει τοξικά κατάλοιπα, αλλά έχει σωρευτικές επιδράσεις αποδόμησης στα επεξεργασμένα υλικά.

Ρεύμα υψηλής συχνότητας

Η μέθοδος ρεύματος υψηλής συχνότητας άρχισε να χρησιμοποιείται από τη Σοβιετική Ένωση το 1947 για το στέγνωμα υγρών εγγράφων. Κατά τη διάρκεια αυτής της πρακτικής, παρατηρήθηκε ότι η μέθοδος κατέστρεφε επίσης σπόρια μυκήτων σε έγγραφα, και έτσι, το ρεύμα υψηλής συχνότητας άρχισε να χρησιμοποιείται και ως αντιμυκητιασική θεραπεία (Flieder, 1965). Αυτή η μέθοδος λειτούργησε μέσω μιας εξαιρετικά γρήγορης αύξησης της θερμοκρασίας (λίγα δευτερόλεπτα) με ομοιογενή τρόπο, από το κέντρο προς την περιφέρεια των εγγράφων. Τα έγγραφα τοποθετούνται σε ένα ντουλάπι, πιέζοντάς τα έντονα μεταξύ δύο πλακών πυκνωτών, όπου ρεύμα 1,5–1,6 A και ρεύμα δικτύου 0,30–0,32 A. Η θερμοκρασία διατηρείται μεταξύ 90–100°C, για 12–15 λεπτά (Flieder, 1965),

Η μέθοδος ρεύματος υψηλής συχνότητας έχει επίσης εντομοκτόνο αποτέλεσμα και στα χημικά επεξεργασμένα υλικά. Παρόλα αυτά, η αντιμυκητιακή του δράση χαρακτηρίζεται μέτρια. Δέρμα, περγαμηνή, σφραγίδες και έγγραφα με ανάγλυφα στοιχεία δεν μπορούν να υποστούν επεξεργασία λόγω της πίεσης και της θερμοκρασίας. Επίσης, τα έγγραφα πρέπει να καθαριστούν σχολαστικά προηγουμένως, γιατί η σκόνη μπορεί να αναφλεγεί. Η ανάλυση σε δείγματα χαρτιού αποκαλύπτει μια αύξηση στον αριθμό του χαλκού, περίπου 40% και μια μείωση της αντίστασης στο σχίσσιμο περίπου 20%, (Flieder, 1965).

Περιβάλλοντα χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο

Η χρήση τροποποιημένων ατμοσφαιρών, δηλαδή χαμηλού οξυγόνου (O_2), διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ή αζώτου είναι κοινή στη βιομηχανία τροφίμων. Οι ατμόσφαιρες με υψηλό ποσοστό CO_2 είναι πιο αποτελεσματικές στον έλεγχο της ανάπτυξης μυκήτων από εκείνες που αποκλείουν το οξυγόνο με αντικατάσταση με άζωτο. Επίσης, η παραγωγή μυκοτοξινών μπορεί να ανασταλεί σε τροποποιημένες ατμόσφαιρες και πάλι οι υψηλές συγκεντρώσεις CO_2 είναι πιο αποτελεσματικές από τη μειωμένη περιεκτικότητα σε O_2 (Hocking, 1990).

Πολύ σημαντικό ρόλο παίζει το δυναμικό μικροβιακού ελέγχου περιβαλλόντων χαμηλού οξυγόνου και χαμηλής σχετικής υγρασίας. Τα δείγματα περγαμηνής εμβολιάστηκαν με *Aspergillus flavus* ή εκτέθηκαν σε περιβαλλοντική μόλυνση. Επιτεύχθηκε περιβάλλον χαμηλού O_2 (5%, 1% και 0.1%) με προσθήκη αζώτου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μείωση του O_2 προκάλεσε μείωση στην ανάπτυξη των μυκήτων. Όμως η μείωση της σχετικής υγρασίας (RH%) μείωσε σε μεγαλύτερο βαθμό τη μικροβιακή ανάπτυξη (Valentin et al., 1990).

Οι μύκητες χρειάζονται οξυγόνο για να αναπτυχθούν, αλλά ορισμένα είδη μυκήτων είναι ικανά να αναπτύξουν σχεδόν φυσιολογική ανάπτυξη σε συγκεντρώσεις οξυγόνου κάτω του 1% (Hocking, 1990).

Οι ατμόσφαιρες χαμηλού οξυγόνου, εκτός από τη μείωση της βιοφθοράς που προκαλείται από μύκητες, μπορούν επίσης να εξαλείψουν τα παράσιτα των εντόμων και σε μακροπρόθεσμη αποθήκευση μπορεί να αποτρέψουν χημικές αντιδράσεις που εξαρτώνται από το οξυγόνο, όπως η φωτοξείδωση ή η καύση σε περίπτωση κινδύνου πυρκαγιάς. Ωστόσο, οι ατμόσφαιρες με υψηλή περιεκτικότητα σε CO_2 μπορούν να αλλάξουν την ισορροπία οξέος - βάσης στα επεξεργασμένα υλικά (Selwitz et al., 1998).

Υπεριώδης ακτινοβολία

Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV), με μήκος κύματος μεταξύ 10 και 400 nm, χρησιμοποιείται σε πολλά επιστημονικά και βιομηχανικά πεδία σύμφωνα με το εύρος μήκους κύματος. Για σκοπούς αποστείρωσης, η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται στην περιοχή των 260 nm περίπου, καθώς αυτό είναι το μήκος κύματος που προκαλεί τη μεγαλύτερη βλάβη στα μόρια του DNA (Paulus, 2004). Η υπεριώδης ακτινοβολία χρησιμοποιείται συνήθως για την αποστείρωση του αέρα, όπως στους θαλάμους εμβολιασμού σε μυκητολογικά εργαστήρια, ή του νερού, ως απολυμαντική επεξεργασία για το νερό αναψυχής.

Η μικροβιοκτόνος δράση της υπεριώδους ακτινοβολίας ανακαλύφθηκε το 1903 από τους Barnard και Morgan, οι οποίοι χρησιμοποιώντας ένα συνεχές ρεύμα τόξου διαπίστωσαν ότι το μέγιστο βακτηριακό αποτέλεσμα εμφανίστηκε στην περιοχή των 226-328 nm (Hugo, 1995).

Η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί αποικοδόμηση του μικροβιακού γενετικού υλικού σχηματίζοντας ροοστάτες μεταξύ γειτονικών νουκλεοτιδίων θυμίνης σε αλυσίδες DNA,

που θα εμποδίσουν τη σωστή αντιγραφή και μεταγραφή αυτού του νουκλεϊκού οξέος (Paulus, 2004). Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς της σε ενέργεια, αυτό το είδος ακτινοβολίας έχει χαμηλή ισχύ διείσδυσης (Hugo, 1995).

Η έκθεση των μουχλιασμένων βιβλίων στο ηλιακό φως λόγω των απολυμαντικών ιδιοτήτων της υπεριώδους ακτινοβολίας έχει γίνει κοινή λογική και προτείνεται για τη θεραπεία μικρών, τοπικών εστιών (Nyberg, 1987).

Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι η υπεριώδης ακτινοβολία λόγω της υψηλής ενέργειάς της μπορεί να προκαλέσει ζημιά στα περισσότερα υλικά κληρονομιάς. Η κυτταρίνη μπορεί να καταστραφεί σημαντικά από την υπεριώδη ακτινοβολία υψηλής ενέργειας (περίπου 280 nm), η οποία βρίσκεται εντός του εύρους που χρησιμοποιείται για τη θανάτωση μικροοργανισμών (Florian, 2002; Bukovsky, 2003b). Η οξείδωση της κυτταρίνης που προκαλείται από την υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί σε κιτρίνισμα, λεύκανση και ευθραυστότητα του χαρτιού (Bukovsky et al., 2003a, 2003b).

Ακραίες θερμοκρασίες

Η θερμοκρασία επηρεάζει το ρυθμό μεταβολικής δραστηριότητας των μικροοργανισμών και συνεπώς το ρυθμό ανάπτυξής τους. Κάθε είδος μυκήτων έχει τη δική του βέλτιστη θερμοκρασία ανάπτυξης, καθώς και τις ελάχιστες και μέγιστες περιοριστικές θερμοκρασίες ανάπτυξης. Η θερμοκρασία σχετίζεται με την περιεκτικότητα σε υγρασία ισορροπίας (EMC) των μικροβιακών κυττάρων, καθώς και με την EMC του υποστρώματος, που αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες για την ανάπτυξη μυκήτων.

Οι περισσότεροι μύκητες αναπτύσσονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 5 και 35°C, με βέλτιστες θερμοκρασίες για ανάπτυξη μεταξύ 25 και 30°C (μεσόφιλοι). Ωστόσο, υπάρχουν είδη που μπορούν να αναπτυχθούν κοντά ή κάτω από τους 0°C (θερμοανεκτικά ή θερμοφιλα) ή πάνω από 40°C (ψυχροανεκτικά ή ψυχόφιλα) (Neville et al., 1995). Επιπλέον, πριν από την ενεργοποίηση, τα κωνοειδή κύτταρα είναι πολύ πιο ανθεκτικά στις ακραίες θερμοκρασίες από ότι στα επόμενα αναπτυξιακά στάδια (Florian, 2002). Με την υπέρβαση των μέγιστων ή ελάχιστων θερμοκρασιών ανάπτυξης για κάθε είδος μύκητα, η ανάπτυξη μυκήτων μπορεί να σταματήσει και ανάλογα με τις θερμοκρασίες που επιτυγχάνονται, μπορεί να προκληθούν κυτταρικές βλάβες, οδηγώντας σε κυτταρικό θάνατο.

Πάγωμα

Η κατάψυξη χρησιμοποιείται στη συντήρηση τροφίμων ήδη από το 1000 π.χ. σε κελάρια πάγου στην Κίνα (Archer, 2004).

Οι θανατηφόρες επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς που προκαλούνται από την κατάψυξη εξαρτώνται από το χρόνο και τη θερμοκρασία και μπορεί να προέρχονται από φυσικές ή και χημικές βλάβες. Οι φυσικές βλάβες σχετίζονται με το σχηματισμό εξωκυτταρικού ή ενδοκυτταρικού σχηματισμού πάγου, προκαλώντας τη ρήξη των μεμβρανών και των οργανιδίων (Florian, 2002; Archer, 2004; Otte, 2022). Οι χημικές βλάβες συμβαίνουν καθώς το νερό παγώνει και οι διαλυμένες ουσίες συγκεντρώνονται

στο μη παγωμένο κλάσμα του νερού στο οποίο τείνουν να συγκεντρώνονται οι μικροοργανισμοί. Αυτή η διαδικασία οδηγεί σε συγκέντρωση εξωκυτταρικών και ενδοκυτταρικών διαλυμένων ουσιών, προκαλώντας θανατηφόρες αλλαγές pH και ιοντικές αλλαγές (Florian, 2002; Archer, 2004).

Ο σχηματισμός πάγου μειώνει επίσης τη δραστηριότητα του νερού στο υπόστρωμα, περιορίζοντας έτσι τη μικροβιακή ανάπτυξη (Gunde-Cimerman et al., 2003; Otte, 2022). Στον τομέα της διατήρησης της πολιτιστικής κληρονομιάς, η κατάψυξη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μακροπρόθεσμη διατήρηση φωτογραφικού υλικού ή για τη θανάτωση εντόμων. Όσον αφορά τον έλεγχο της ανάπτυξης μυκήτων, η ψύξη και η κατάψυξη χρησιμοποιούνται ως ενδιάμεση προσωρινή μεθοδολογία για την πρόληψη της ανάπτυξης μυκήτων σε υγρά υλικά μέχρι να στεγνώσουν σωστά. Παρόλο που, αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες κατάψυξης μπορούν πραγματικά να σκοτώσουν τους μικροοργανισμούς, αντί να επιβραδύνουν απλώς την ανάπτυξή τους όπως στο ψυγείο. Επίσης, η κατάψυξη μπορεί να αποτρέψει τη μετανάστευση και την αιμορραγία των διαλυτών ενώσεων στα υλικά.

Γενικά, οι οργανισμοί σκοτώνονται πιο γρήγορα όταν διατηρούνται σε ή κοντά στις θερμοκρασίες κατάψυξης, όπου συμβαίνουν κύκλοι κατάψυξης - απόψυξης και όταν οι ρυθμοί κατάψυξης και απόψυξης είναι αργοί (Florian, 2002; Otte, 2022). Σε θερμοκρασίες μεταξύ 0 και -4°C , μόνο μια μικρή ποσότητα νερού στα υλικά είναι στην πραγματικότητα παγωμένη. Στα λεπτά τριχοειδή των οργανικών υλικών, το νερό μπορεί να μην παγώσει ακόμη και σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες και μπορεί να υποστηρίξει τη μικροβιακή δραστηριότητα (Florian, 1997). Η μικροβιακή ανάπτυξη μπορεί να σταματήσει στην αποθήκευση στους -20°C , αλλά σε αυτή τη θερμοκρασία ο σχηματιζόμενος πάγος μπορεί επίσης να προκαλέσει ζημιά σε υλικά εμποτισμένα με νερό (Florian, 2002).

Είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη ότι τα ξηρά κονίδια είναι πολύ πιο ανθεκτικά στην κατάψυξη από τα ενυδατωμένα σπόρια και τις φυτικές υφές. Αυτό οφείλεται στη χαμηλή περιεκτικότητά τους σε νερό που εμποδίζει το σχηματισμό εσωτερικών κρυστάλλων πάγου (Florian, 2002). Αυτά τα κύτταρα μπορούν ακόμα να είναι βιώσιμα μετά την απόψυξη και να ενεργοποιηθούν όταν προκύψουν συνθήκες αγωγίμου. Η αυξανόμενη συγκέντρωση διαλυμένων ουσιών στα υλικά κατά τη διαδικασία κατάψυξης, αν και συμβάλλει στην αδρανοποίηση μικροβίων, μπορεί επίσης να οδηγήσει σε αύξηση των επιδεινούμενων χημικών αντιδράσεων στο υπόστρωμα, όπως αντιδράσεις εξαρτώμενες από το pH και οξείδωση λιπιδίων που παράγει ρίζες υψηλής ενέργειας (Takenaka et al., 1996; Florian, 1997).

Ο σχηματισμός κρυστάλλων πάγου αυξάνει τον όγκο του νερού κατά περίπου 8,5% (Florian, 1997). Σε υλικά εμποτισμένα με νερό, ο σχηματισμός κρυστάλλων πάγου κατά την κατάψυξη θα προκαλέσει επίσης διόγκωση όγκου. Οι χώροι που δημιουργούνται από τους κρυστάλλους θα παραμείνουν αναλλοίωτοι μετά την ξήρανση του υλικού και σε υλικά όπως το χαρτί το πάχος και το πορώδες θα γίνουν υψηλότερα (Florian et al., 1994; Florian, 1990). Η αύξηση του πορώδους θα αλλάξει ορισμένα από τα χαρακτηριστικά του χαρτιού, όπως η απορρόφηση και οι μηχανικές ιδιότητες, και οι αλλαγές διαστάσεων

μπορεί να γίνουν πρόβλημα, για παράδειγμα σε δεσμευμένους όγκους. Κατά τη διαδικασία απόψυξης, η υγρασία στα υλικά θα είναι υψηλή, γεγονός που μπορεί να ενεργοποιήσει ξηρά κονίδια και επίσης να προκαλέσει μετανάστευση και αιμορραγία των διαλυτών συστατικών στο υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ

5.1.Χαρακτηρισμός χαρτιού με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) - μικροανάλυση (EDS)

Αρχή της μεθόδου - Πειραματική Διαδικασία

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM).

Σύγκριση SEM - Οπτικού μικροσκοπίου

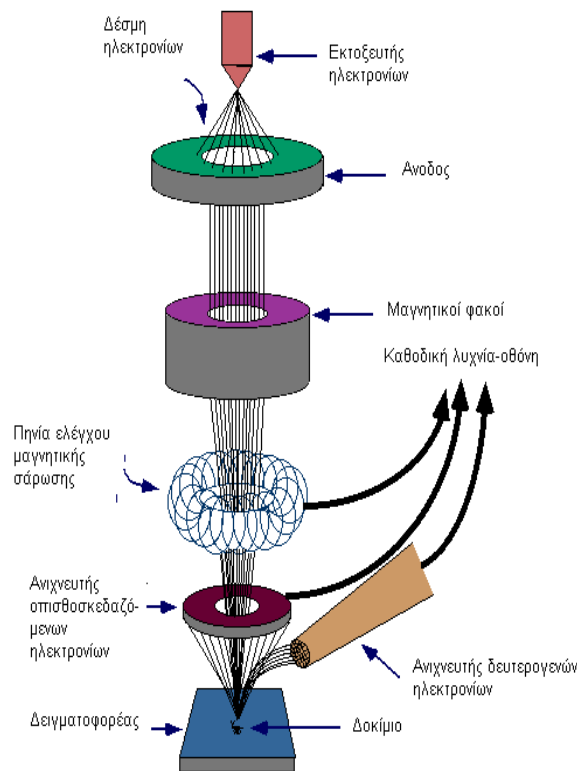
Το SEM υπερτερεί στα παρακάτω:

- α) Μέγιστη μεγέθυνση 10.000 - 50.000 στο SEM, 1.000 - 2.000 στο Ο.Μ.
- β) Το SEM έχει μεγάλο βάθος πεδίου, δηλαδή μπορεί και εστιάζει σε μεγάλα βάθη. Έτσι εάν η περιοχή παρατήρησης έχει «υψηλά βουνά» και κατακόρυφες «πλαγιές» τότε η εικόνα του SEM είναι καλά εστιασμένη τόσο στις «κορυφές» των βουνών όσο και μέσα στις «κοιλιάδες» ενώ στο Ο.Μ. η εστίαση είναι καλή είτε μόνο στις «κορυφές» είτε στις «κοιλιάδες» αλλά όχι και στις δυο.
- γ) Εκτός από οπτική εικόνα, στο SEM μπορούμε να πάρουμε και πληροφορίες για την σύσταση του υλικού.
- δ) Επίσης στο SEM τα σφάλματα που σχετίζονται με την εστίαση του αντικειμένου είναι μικρότερα λόγω του ότι η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική με μικρό μήκος κύματος και η δέσμη έχει πολύ μικρή γωνιακή εκτροπή.

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων Χ και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered)

και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων Χ, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδευκτητολήπτη .

Στην εικόνα 5.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδευκτητολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδευκτητολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων Χ (Κουή,2005).



Εικόνα 5.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) σάρωσης (Κουή 2005) .

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για την διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm (Kellner et al.,1997).

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (εικόνα 5.1). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα

κατά μήκος του δείγματος στην διεύθυνση x και το άλλο στην διεύθυνση y . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι ώστε η ηλεκτρονική δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων (πηνία x), η ηλεκτρονική δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στην συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία y) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία x . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος.

Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (x,y) της δέσμης (Kellner et al.,1997).

Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = \frac{W}{w} \quad (1)$$

Όπου:

W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και

w το εύρος μίας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος.

Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w . Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή $10x$ έως $100.000x$.

Δείγμα και υποδοχέας δείγματος

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα 10^{-3} Pa ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις x , y και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες.

Σύστημα κενού

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των 10^{-3} Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε διαφορετικό «κενό». Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι χαμηλότερη των 10^{-3} Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από 10^{-3} Pa για χρήση πηγής LaB₆. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή πίεσης στον θάλαμο δείγματος. Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της (Οξενκιουν, 2003).

Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

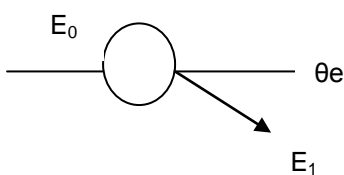
Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους και τις ανελαστικές αλληλεπιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος .

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην εικόνα 5.3 και περιλαμβάνουν:

1) Φόρτιση (Charging) Συσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

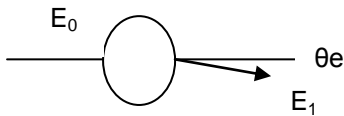
2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



4) Θέρμανση του δείγματος

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- 1) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- 2) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 3) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 4) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

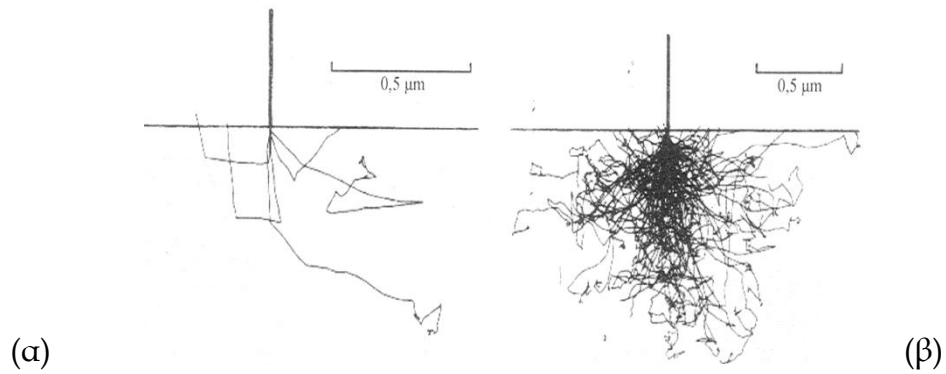
Ελαστική σκέδαση

Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργειά του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180° . Στην εικόνα 5.2 παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20 keV, η οποία αποτελεί μία τοπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεισδύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (εικόνα 5.3). Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Modgi et al.,2006) .

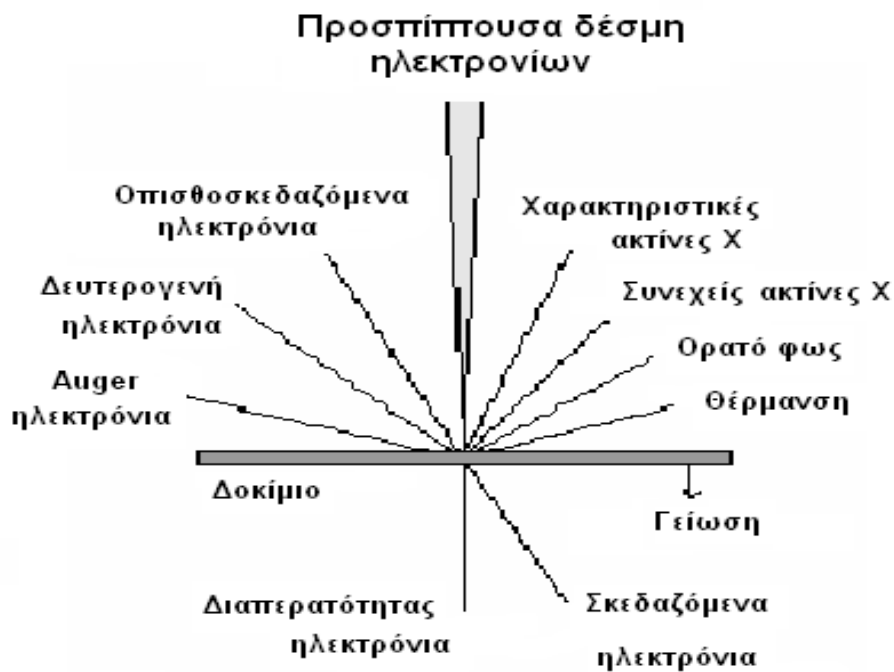
Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (εικόνα 5.3). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο

στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από βάθος μόνο 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδισθούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περιβλημά του (Echlin, 2009).



Εικόνα 5.2. Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια, (Skoog et al.,2002).



Εικόνα 5.3. Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος (Οξενκιουν, 2003; Κουή, 2005).

Συνοψίζοντας, οι πληροφορίες που μπορεί να αξιοποιηθούν από το SEM με βάση την εκπομπή ηλεκτρονίων από το δείγμα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Πληροφορίες εκπομπής ηλεκτρονίων από το δείγμα(<https://eclass.upatras.gr/modules/units/?course=PHY1973&id=7657>)

Τύπος Σήματος	Προέλευση	Ενέργεια *	Κατευθύν/ητα	Ανάλυση	Πληρ/ορία από βάθος	Ωφέλιμη ανάλυση
Δευτερογενή	Δείγμα	< 50 eV	Ανόπαρκτη	Καλή	10 nm	Εικόνα Τοπογραφία
Οπισθοσκεδ.	Δέσμη	10-20 keV	Ισχυρή	Μέτρια	~ 0.5 μm	Εικόνα Σύσταση τοπογραφία
Ακτίνες Χ	Δείγμα	0-20 keV	Ισχυρή		~ 2-3 μm	Πληροφορία Σύσταση

Δοκιμές που μπορούν να πραγματοποιηθούν

- Χαρακτηρισμός υλικών, στα πεδία μελέτης της μορφολογίας και σύστασης της μικροδομής στερεών δειγμάτων όπως: βιολογικά υλικά, φιλμ, μεμβράνες, φίλτρα, ίνες, ρητίνες, τέφρες, τοιμέντα, χρώματα, μεταλλικές επιφάνειες κ.α.
- Ημιοσοτική στοιχειακή ανάλυση σημείου και επιφάνειας (% κ.β.)

5.2. Χαρακτηρισμός χαρτιού μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

5.2.1. Αρχή της μεθόδου

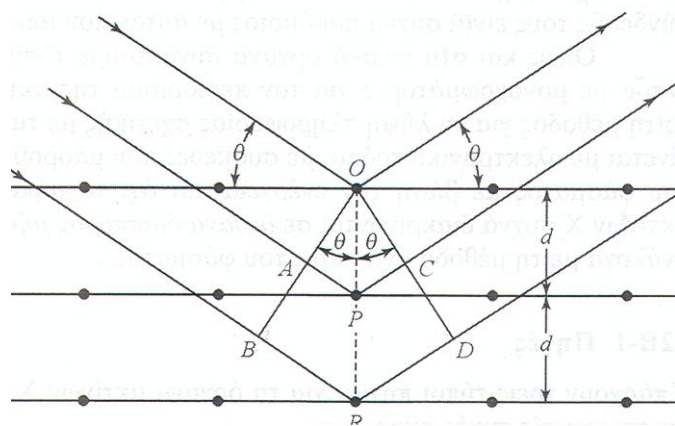
Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ έχει προσφέρει μία μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και την βιομηχανία. Για παράδειγμα ότι είναι γνωστό σήμερα σχετικά με τη διάταξη και τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έχει προσδιορισθεί άμεσα με μελέτες περίθλασης. Επιπλέον παρόμοιες μελέτες οδήγησαν στην πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων. Η περίθλαση ακτίνων Χ έχει σήμερα πρωταρχική σημασία για την διεκρίνιση των δομών πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, όπως τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά .

Η περίθλαση ακτίνων Χ παρέχει μία απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ από υλικά σε μορφή σκόνης είναι μοναδική διότι αποτελεί τη μοναδική αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Για παράδειγμα με ανάλυση σκόνης μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε KBr και NaCl σε στερεό μίγμα των δύο ενώσεων. Οι άλλες αναλυτικές τεχνικές παρέχουν μόνο την περιεκτικότητα του δείγματος σε K⁺, Na⁺, Cl⁻ και Br⁻ .

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του αυθεντικού δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη (Fetison,2020).

Για τα κρυσταλλικά υλικά η περίθλαση ακτινοβολίας αποτελεί μία από της πλέον ικανές μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής των υλικών και μπορεί να αποκαλύψει το μέγεθος των κρυστάλλων, μικροσκοπικές καταπονήσεις, καθώς και την ποσοτική ανάλυση των φάσεων. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του νόμου του Bragg. Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων.

Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (εικόνα 5.4). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων Χ είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στον χώρο με υψηλή κανονικότητα.



Εικόνα 5.4 . Περίθλαση των ακτίνων Χ από έναν κρύσταλλο (Οξενκιουν, 2003).

Το 1912 ο W.L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων Χ από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στην εικόνα 5.4. Η στενή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία θ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι :

$$AP + PC = n \lambda \quad (1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση :

$$AP + PC = d \sin \theta \quad (2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για την γωνία θ δίνεται από την σχέση :

$$n \lambda = d \sin \theta \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί την σχέση :

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

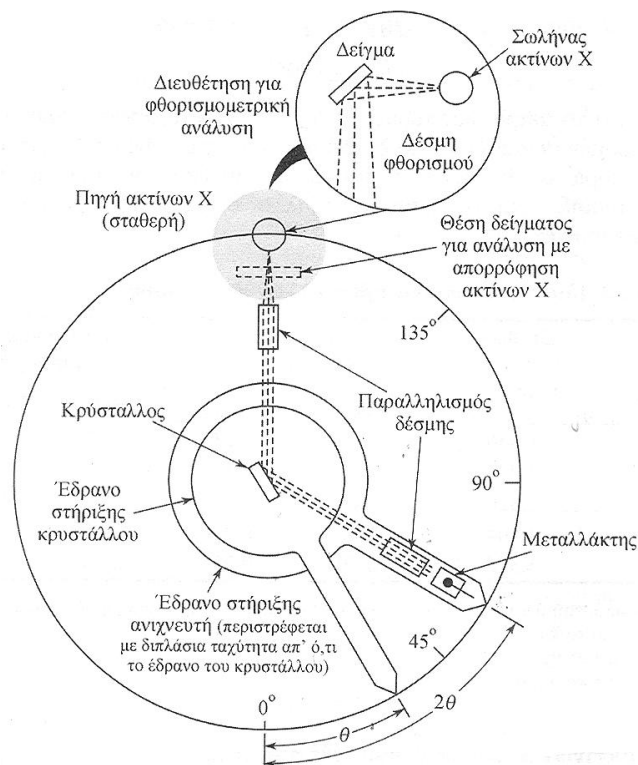
Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική (Echlin, 2009) .

Οι προσδιορισθείσες αποστάσεις d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Εν ολίγοις, με την τεχνική περίθλασης ακτίνων X, μετράται η μέση απόσταση μεταξύ στρωμάτων ή ατομικών σειρών, προσδιορίζεται ο προσανατολισμός ενός μόνο κρυστάλλου ή κόκκου, εντοπίζεται η κρυσταλλική δομή ενός άγνωστου υλικού και το μέγεθος, το σχήμα και η εσωτερική τάση μετρώνται οι μικρές κρυσταλλικές περιοχές. Η περίθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών μονάδων των κρυστάλλων. Η τυπική διάταξη παρουσιάζεται στην εικόνα 5.5. Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W, ενώ η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού. Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την

ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας (Coldstein, 1981). Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή από 0-90° συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 (Οξενκιουν, 2003; French, 1987). Η ακτινοβολία αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στο δείγμα. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού διέλθει από μία σειρά σχισμών καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή (Skooog et al., 2002) Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το υλικό λειοτριβείται μέχρις ότου μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη. Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα της μέτρησης. Μία καλή κοκκομετρία είναι εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα 25 μm. Έτσι όταν μία δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (Echlin, 2009). Στην μελέτη της κυταρίνης το XRD, προσφέρει σπουδαίες πληροφορίες για τις κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές του μορίου και πως αυτές μεταβάλλονται στην πορεία της φυσικής γήρανσης και της χημικής επεξεργασίας του χαρτιού.



Εικόνα 5.5: Μονοχρωμάτορας ακτίνων X με τον ανιχνευτή (www.ksanalytical.com/images/I-XRD-Diagram)

5.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR)

Οι τρεις υπέρυθρες περιοχές ενδιαφέροντος στην IR φασματοσκοπία

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0,7 μm έως 300 μm , και διακρίνεται σε τρεις περιοχές:

i. Το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0,8 μm έως 2,5 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 14.000-4.000 cm^{-1} .

ii. Το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2,5 μm έως 25 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 4.000-400 cm^{-1} .

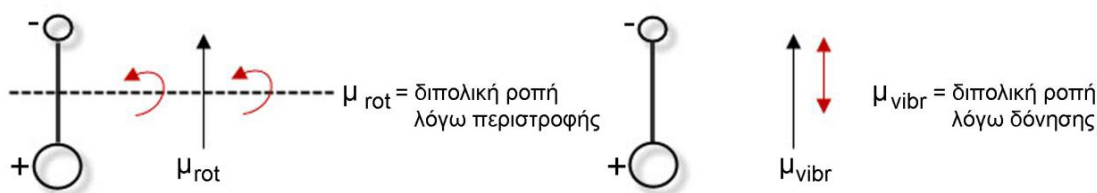
iii. Το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25 μm έως 300 μm και αντιστοιχεί στους κυματαριθμούς 400-10 cm^{-1} .

Η πρώτη περιοχή (NIR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις (υποκαταστάτη-μετάλλου) βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (Theofanidis,2002;Κουή 2005) .

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο IR φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Προκειμένου να είναι μία δονητική μετάπτωση ενεργή στην απορρόφηση ή εκπομπή υπέρυθρης ακτινοβολίας, θα πρέπει να ικανοποιούνται οι εξής (*selection rules*), **δύο κανόνες επιλογής** (Stuart,2004;McHale, 1999):

- Μόνο δονήσεις για τις οποίες ισχύει $d\mu dx' \neq 0$ είναι ενεργές στο IR φάσμα, όπου ο λόγος $d\mu dx'$ εκφράζει τη μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου ως προς τη μεταβολή της απόστασης του διπόλου.
- Για ένα μόριο που προσεγγίζει το μοντέλο του απλού αρμονικού ταλαντωτή (*simple harmonic oscillator*) επιτρεπτές είναι μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που συμβαίνουν μεταξύ γειτονικών δονητικών ενεργειακών καταστάσεων και για τις οποίες ισχύει $\Delta v = \pm 1$, όπου v είναι ακέραιος θετικός αριθμός ($v=0,1,2,3\dots$) και καλείται δονητικός κβαντικός αριθμός (*vibrational quantum number*).

Με βάση λοιπόν τον πρώτο κανόνα επιλογής, ενεργά υπέρυθρες ενώσεις (*IR-active*) είναι μόνο αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή μεταβολή της διπολικής ροπής, όπως τα μόρια που αποτελούνται από δυο ετεροάτομα (π.χ. στα μόρια CO, HCl, NO) ή στα μόρια των οποίων αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας (Εικόνα 5.6; Θεοφανίδης κá, 1997).

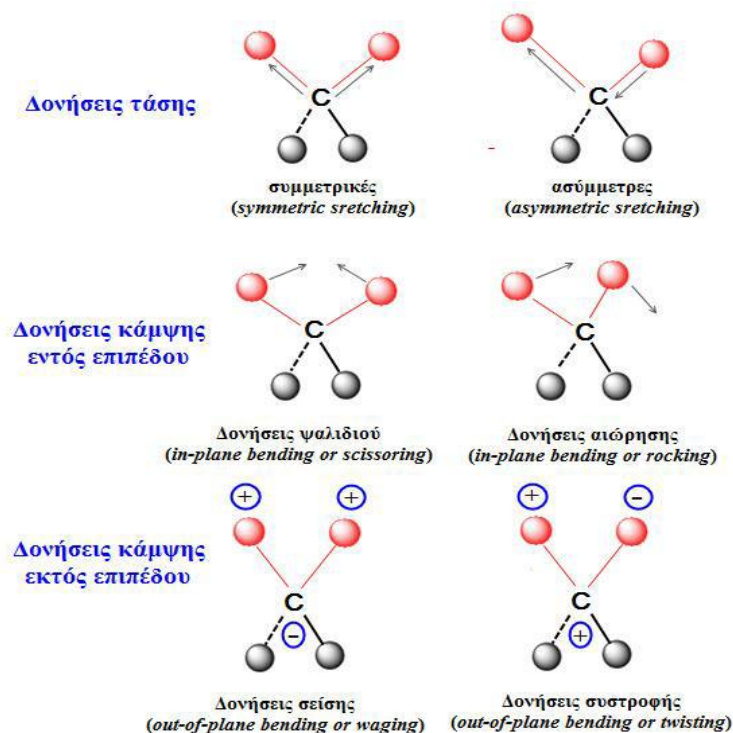


Εικόνα 5.6. Αλλαγή της διπολικής ροπής ενός διατομικού μορίου λόγω περιστροφής (μ_{rot}) και δόνησης (μ_{vibr}).

Αντιθέτως, όταν δεν υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής κατά τη δόνηση, όπως για παράδειγμα στα διατομικά μόρια που αποτελούνται από όμοια άτομα, τότε η αλληλεπίδραση της υπέρυθρης ακτινοβολίας με το μόριο είναι ανενεργή, με αποτέλεσμα να μην παρατηρούνται απορροφήσεις στο IR φάσμα. Η περιοδική μεταβολή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του δίπολου. Σύμφωνα λοιπόν με τον δεύτερο κανόνα επιλογής, μόνο μεταπτώσεις μεταξύ διαδοχικών ενεργειακών επιπέδων ($E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2$) είναι επιτρεπτές, όπου η ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους είναι ίση με την ενέργεια του απορροφώμενου φωτονίου, $\Delta E_{\nu} = E_{\nu+1} - E_{\nu} = h\nu$. Ως εκ τούτου, σε απλό αρμονικό ταλαντωτή όπου οι ενεργειακές στάθμες βρίσκονται σε ισαπέχοντα διαστήματα όλες οι μεταπτώσεις που υπακούουν στον παραπάνω κανόνα συμβαίνουν στον ίδιο έναν κυματαριθμό ω . Κάτι τέτοιο θα δημιουργούσε μεγάλη σύγχυση στα IR φάσματα, ωστόσο η συμπεριφορά των μορίων στην πραγματικότητα, όπως θα δούμε παρακάτω, παρουσιάζει αποκλίσεις από την αρμονικότητα (Βαλαβανίδης, 2008). Η περιγραφή των τρόπων δόνησης των πολυατομικών μορίων είναι αρκετά πολύπλοκη και μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους. Συνήθως χρησιμοποιείται εκείνη η περιγραφή κατά την οποία οι περιοδικές κινήσεις των ατόμων λαμβάνουν χώρα ακριβώς στην ίδια συχνότητα. Σε αυτές τις δονήσεις του μορίου, οι οποίες ονομάζονται θεμελιώδεις ή κανονικές δονήσεις (*normal vibrations*), όλα τα άτομα διέρχονται από τη θέση ισορροπίας τους ταυτόχρονα και φθάνουν στις ακραίες θέσεις τους την ίδια στιγμή κατά τη διάρκεια της ταλάντωσης. Συνήθως στα μόρια συναντώνται οι ακόλουθοι βασικοί τύποι δονήσεων οι οποίοι παρουσιάζονται επίσης στην Εικόνα 5.7 (Stuart, 2004;McHale,1999):

- **Δονήσεις τάσης** (*stretching vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνεχώς μεταξύ τους, μεταβάλλοντας τη μεταξύ τους απόσταση κατά μήκος του άξονα του δεσμού. Οι δονήσεις αυτές μπορεί να είναι είτε μεμονωμένες, όπως συμβαίνει στον δεσμό O–H είτε συζευγμένες, όπως για παράδειγμα η ομάδα του μεθυλενίου. Οι συζευγμένες δονήσεις διακρίνονται σε **συμμετρικές** (*symmetric stretching*) και **ασύμμετρες** (*asymmetric stretching*).
- **Δονήσεις κάμψης** (*bending vibrations*) οι οποίες χαρακτηρίζονται από μία συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών και διακρίνονται στους εξής τέσσερις τύπους:

- **Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης** (*scissoring or deformation vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν δύο άτομα που είναι συνδεδεμένα με ένα κεντρικό άτομο κινούνται εμπρός πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (*in-plane*) και προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.
- **Δονήσεις αιώρησης** (*rocking vibrations*) οι οποίες συμβαίνουν όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εμπρός και πίσω εντός του επιπέδου ισορροπίας (*in-plane*) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- **Δονήσεις σείσης** (*wagging vibrations*) οι οποίες παράγονται όταν μία μη γραμμική δομική μονάδα τριών ατόμων δονείται εκτός του επιπέδου ισορροπίας (*out-of-plane*) που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δύο δεσμούς.
- **Δονήσεις συστροφής** (*twisting vibrations*) οι οποίες λαμβάνουν χώρα όταν μία δομική μονάδα τριών ατόμων συστρέφεται γύρω από τον δεσμό σύνδεσης με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου εκτός του επιπέδου ισορροπίας (*out-of-plane*).



Εικόνα 5.7. Βασικοί τύποι δονήσεων τάσης και κάμψης των μοριακών δομών στην IR φασματοσκοπία. Κατά τον συμβολισμό, το (+) σημαίνει κίνηση πάνω από το επίπεδο της σελίδας ενώ το (-) σημαίνει κίνηση έξω από αυτό (Haris,1978).

Οι δονήσεις τάσης, οι οποίες σημειώνονται με το σύμβολο ν ακολουθούμενο από τη χημική ομάδα όπως π.χ. $\nu(\text{C}=\text{O})$, απαιτούν συνήθως μεγαλύτερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης οι οποίες γενικά αποδίδονται με το σύμβολο δ , όπως π.χ. $\delta(\text{C}-\text{H})$.

Επιπλέον τα συμμετρικά μόρια εμφανίζουν λιγότερες ενεργά υπέρυθρες (*IR-active*) δονήσεις σε σχέση με τα ασύμμετρα μόρια. Το παραπάνω συνεπάγεται ότι οι συμμετρικές δονήσεις αναμένονται να είναι σε γενικές γραμμές πιο ασθενείς εν συγκρίσει με τις ασύμμετρες δονήσεις, λόγω της μικρής μεταβολής της διπολικής ροπής του μορίου.

5.3.1 Ερμηνεία υπέρυθρων φασμάτων - Απορροφήσεις χαρακτηριστικών ομάδων στο μέσο υπέρυθρο φάσμα

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση και για την απόδοση της μοριακής δομής μιας ένωσης, παρέχοντας πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο, καθώς και τη διάταξή τους στον χώρο. Τα απλά μόρια (όπως πχ. CO_2) παρουσιάζουν φάσματα υπέρυθρου τα οποία είναι σχετικά εύκολο να ερμηνευτούν, όμως, όπως είναι φυσικό, η αύξηση του αριθμού των ατόμων σε ένα μόριο μπορεί να προκαλέσει μεγάλο αριθμό απορροφήσεων, καθιστώντας τα φάσματα *IR* αρκετά πολύπλοκα.

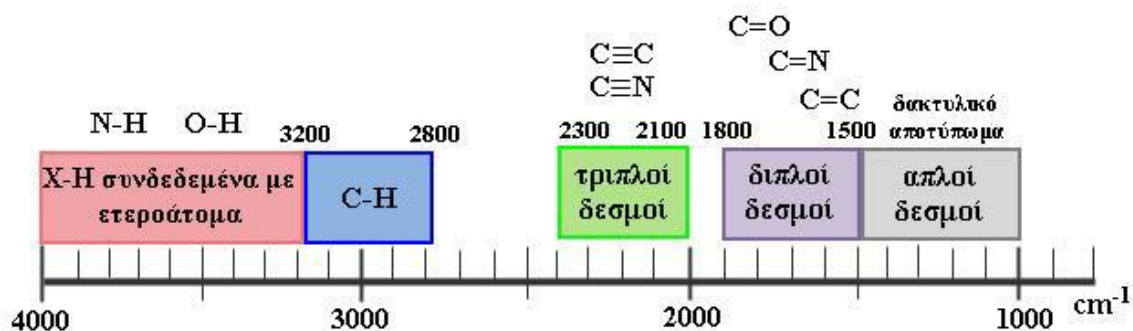
Ωστόσο, παρά την πολυπλοκότητα των φασμάτων, η ερμηνεία τους μπορεί να απλοποιηθεί λαμβάνοντας πάντα υπόψη συγκεκριμένες ταινίες τις οποίες αναμένεται να απορροφούν οι χαρακτηριστικές ομάδες που απαρτίζουν το μόριο της ένωσης και οι οποίες δεν διαφέρουν σε θέση σημαντικά από ένωση σε ένωση. Ως εκ τούτου, το μέσο υπέρυθρο φάσμα (*MIR*) υποδιαιρείται, για λόγους ευκολίας, σε επιμέρους περιοχές ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου. Στην εικόνα 5.8 παρουσιάζονται οι συχνότητες στις οποίες εμφανίζονται στο *IR* φάσμα οι δονήσεις των χαρακτηριστικών ομάδων και οι δονήσεις σκελετού οργανικών ενώσεων.

Οι απορροφήσεις των **δονήσεων σκελετού** (*skeletal vibrations*) οργανικών ενώσεων εμφανίζονται στη χαμηλότερη περιοχή του μέσου υπέρυθρου φάσματος μεταξύ 1.500-400 cm^{-1} και επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από όλη τη δομή του μορίου. Οι ταινίες απορρόφησης που παρατηρούνται σε αυτή τη φασματική περιοχή είναι συνήθως αποτέλεσμα των δονήσεων τάσης των ομάδων C-C, C-O και C-N, καθώς και μιας μεγάλης ποικιλίας δονήσεων κάμψης (παραμόρφωσης, συστροφής κλπ.), που καθιστούν την ερμηνεία των φασμάτων αρκετά πολύπλοκη. Αυτή η περιοχή του φάσματος είναι μοναδική για κάθε ένωση και χαρακτηρίζει το μόριο σαν σύνολο, και γι' αυτόν ακριβώς τον λόγο ονομάζεται **περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος** (*fingerprint region*).

Οι **δονήσεις των χαρακτηριστικών ή δραστικών ομάδων** (*characteristic or functional group vibrations*) ενός μορίου συνήθως εμφανίζονται στην ίδια περιοχή του φάσματος με μικρές μετατοπίσεις μεταξύ 4.000-1.400 cm^{-1} . Οι θεμελιώδεις απορροφήσεις που απαντώνται στη φασματική περιοχή μεταξύ 4.000-3.200 cm^{-1} οφείλονται κυρίως στις δονήσεις τάσης των ομάδων O-H, N-H, ενώ οι ταινίες απορρόφησης C-H των αλειφατικών ομάδων εμφανίζονται συνήθως στην περιοχή που κυμαίνεται μεταξύ 3.000-2.800 cm^{-1} . Αν ο δεσμός C-H είναι παρακείμενος σε έναν διπλό δεσμό ή σε αρωματικό δακτύλιο, τότε οι C-H απορροφήσεις παρατηρούνται σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους των 3.000 cm^{-1} .

Οι συνηθέστερες απορροφήσεις που απαντώνται στην περιοχή του φάσματος μεταξύ 2.400-2.000 cm^{-1} οφείλονται στις δονήσεις των τριπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα ($\text{C}\equiv\text{C}$), οι οποίες παράγουν συνήθως μία ασθενή ταινία απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών 2.260 cm^{-1} και 2.100 cm^{-1} , και στις δονήσεις των νιτριλομάδων $\text{C}\equiv\text{N}$, οι οποίες παράγουν μία μέτριας έντασης ταινία απορρόφησης μεταξύ των κυματαριθμών 2.260 cm^{-1} και 2.210 cm^{-1} .

Στη φασματική περιοχή μεταξύ 1.800-1.500 cm^{-1} παρατηρούνται ταινίες απορρόφησης που οφείλονται κατά κύριο λόγο στις δονήσεις τάσης των ομάδων $\text{C}=\text{C}$ και $\text{C}=\text{O}$. Οι δονήσεις των καρβονυλο-ομάδων παρουσιάζουν μία ισχυρή απορρόφηση στην περιοχή αυτή του φάσματος, που ανάλογα με τον τύπο του δεσμού $\text{C}=\text{O}$ και τη δομή του υπόλοιπου μορίου μπορεί να συμβεί μεταξύ 1.830-1.650 cm^{-1} . Οι δονήσεις τάσης των ομάδων $\text{C}=\text{C}$ παράγουν πολύ πιο ασθενείς ταινίες περίπου στα 1.650 cm^{-1} , οι οποίες ωστόσο δεν παρατηρούνται συχνά για λόγους συμμετρίας και διπολικής ροπής. Άλλες απορροφήσεις που απαντώνται στην περιοχή αυτή είναι αποτέλεσμα των δονήσεων τάσης $\text{C}=\text{N}$, που παράγουν συνήθως ισχυρές ταινίες (Paulo, 2009; Κουή κ.α., 2015).

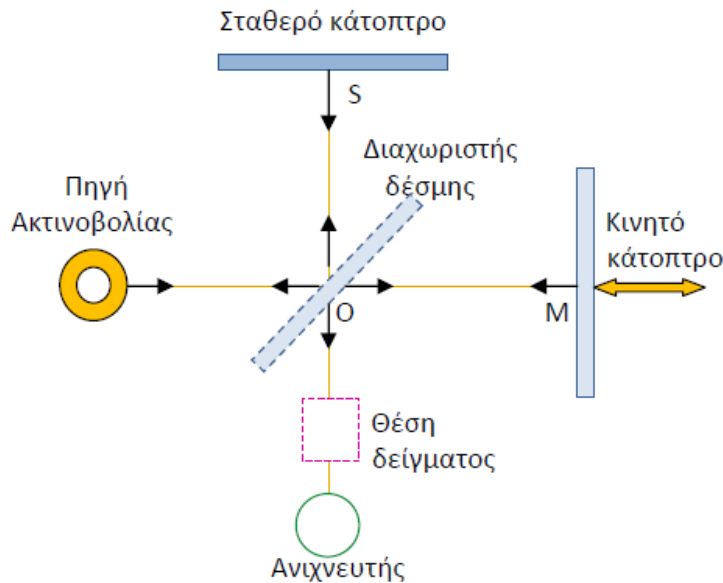


Εικόνα 5.8 Διαχωρισμός του IR φάσματος σε επιμέρους περιοχές, όπου εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ομάδες οργανικών ενώσεων.

Οι παραπάνω περιοχές είναι ενδεικτικές. Η ερμηνεία των φασμάτων *IR* γίνεται με τη χρήση πινάκων *IR* που υπάρχουν στην επιστημονική βιβλιογραφία, και οι οποίοι υποδεικνύουν τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις μίας μεγάλης ποικιλίας οργανικών ενώσεων (Theophanides 1997; Daimay-Lin-Vien et al., 1991).

Την πραγματική επανάσταση στην υπέρυθη φασματοσκοπία έφερε η ανάπτυξη των φασματοφωτόμετρων υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier, τα οποία και αντικατέστησαν τα κοινά φασματοφωτόμετρα διασποράς. Η χρήση των οργάνων αυτών αναπτύχθηκε βαθμιαία, και τις τελευταίες δεκαετίες έχει επεκταθεί σημαντικότερα σε πολύ μεγαλύτερο πλήθος εφαρμογών λόγω της υψηλής ευαισθησίας και ταχύτητας που παρουσιάζουν. Οι πληροφορίες που παρέχουν οι δύο τύποι οργάνων είναι ίδιες, ωστόσο το βασικό πλεονέκτημα της FTIR φασματοσκοπίας έγκειται στη χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρώματα, το οποίο επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι διαδοχικά, μόνο μία τη φορά, υπερνικώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τους περιορισμούς των συμβατικών φασματοφωτόμετρων διασποράς.

Το σχηματικό διάγραμμα ενός τυπικού φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Michelson interferometer) παρουσιάζεται στην εικόνα 5.9, όπου διακρίνονται τα εξής τρία βασικά μέρη: η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας, το συμβολόμετρο και ο ανιχνευτής υπέρυθρου. Η πηγή Laser χρησιμοποιείται για τη δημιουργία εσωτερικής αναφοράς, τη μέτρηση των κυματαριθμών και τη ρύθμιση της διάρκειας των παλμών. Το συμβολόμετρο αποτελεί την καρδιά του φασματοφωτόμετρου FTIR, του οποίου η χρήση, όπως προαναφέρθηκε, παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι της χρήσης ενός μονοχρωμάτορα στην καταγραφή του IR φάσματος.



Εικόνα 5.9: Σχηματική διάταξη φασματοφωτομέτρου FTIR με συμβολόμετρο Michelson (Βαλαβανίδης, 2006).

5.4 Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (XPS)

Η καταγωγή της ηλεκτρονικής φασματοσκοπίας χημικής ανάλυσης (ESCA), επίσης γνωστή και ως φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (XPS), ιχνηλατείται από το 1887 με την παρατήρηση του φωτοηλεκτρικού φαινομένου από τον Hertz και την ερμηνεία του από τον Einstein το 1905.

Το έργο αυτό περιγράφει τη διαδικασία με την οποία μια ακτίνα Χ απορροφάται από ένα άτομο που οδηγεί στην εκπομπή ενός ηλεκτρονίου. Αρχικές έ-έρευνες από την ομάδα Robinson για το φωτοφαινόμενο των ακτίνων Χ έδειξαν ότι η εκπομπή επερχόταν από ηλεκτρόνια εσωτερικού ηλεκτρονιακού φλοιού και ότι η θέση του ορίου εκπομπής συσχετιζόταν με το στοιχείο και τον υποφλοιό από τον οποίο εκπεμπούσαν. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, η ομάδα Steinhardt παρατήρησε επιφανειακά φαινόμενα στα φάσματά της και πρότεινε ώστε οι εντάσεις των φωτοηλεκτρονικών κορυφών του πυρήνα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποσοτική ανάλυση.

Κατά την περίοδο 1955-1970 το εκτεταμένο ερευνητικό έργο της ομάδας Siegbahn επιτάχυνε τις καθοριστικές εξελίξεις στη μέθοδο αυτή. Χρησιμοποιώντας ένα φωτόμετρο που αναπτύχθηκε αρχικά για την έρευνα της β-διάσπασης, μετρήθηκαν με υψηλότερη ανάλυση από ότι προηγουμένως τα φάσματα εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από αέρια και στερεά.

Έτσι ήταν παρατηρήσιμες ξεκάθαρες κορυφές που αντιπροσώπευαν μηδενική απώλεια ενέργειας. Η ομάδα Siegbahn ήταν η πρώτη που παρατήρησε τη χημική μετατόπιση (chemical shift), ή τις μεταβολές στην ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του φωτοηλεκτρονίου ως συνάρτηση του τοπικού περιβάλλοντος των δεσμών του στοιχείου και επινόησε τον όρο ESCA ως ακρωνύμιο αυτής της εμφανιζόμενης μεθόδου. Στον Siegbahn απονεμήθηκε το βραβείο Nobel στη Φυσική το 1983 για τη συνεισφορά του στο πεδίο αυτό. Οι εμπορικές διατάξεις άρχισαν να εμφανίζονται γύρω στο 1969 και σημειώθηκε ταχεία πρόοδος στη θεωρητική κατανόηση και τις εφαρμογές της μεθόδου. Η επακόλουθη εμπορευματοποίηση και ανάπτυξη της μεθόδου XPS και άλλων τεχνικών ανάλυσης της επιφάνειας οδήγησε στην εφαρμογή της μεθόδου σε πολλές κατευθύνσεις της τεχνολογικής και βιομηχανικής δραστηριότητας όπως η σύμφυση (συγκόλληση), διάβρωση, τα επιφανειακά επικαλυπτικά, η κατασκευή ημιαγωγών και η ετερογενής κατάλυση (Burel, 2001; Carley 2001).

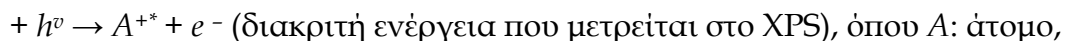
5.4.1 Μέθοδος

Βασικές αρχές

A) Φωτοεκπομπή

Όταν ένα στερεό σώμα ακτινοβολείται με ροή φωτονίων (ακτίνες X) επαρκούς ενέργειας τότε υπάρχει πιθανότητα ένα φωτόνιο να απορροφηθεί από το άτομο, οδηγώντας στην εκτίναξη ενός ηλεκτρονίου από ένα τροχιακό του ατόμου σύμφωνα με τη διαδικασία που καλείται φωτοεκπομπή. Η κινητική ενέργεια E_k του ηλεκτρονίου δίνεται από τη διαφορά μεταξύ της ενέργειας του φωτονίου ($h\nu$, όπου h : η σταθερά Planck, ν : η συχνότητα της διεγείρουσας ακτινοβολίας) και της ποσότητας της ενέργειας που απαιτείται για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το τροχιακό του, που καλείται ενέργεια σύνδεσης (binding energy) E_B (Burel, 2001; Carley 2001).

Διαδικασία Φωτοϊοντισμού ατόμου A:



A^{++} : διεγερμένο άτομο, $h\nu$: φωτόνιο ακτίνων X

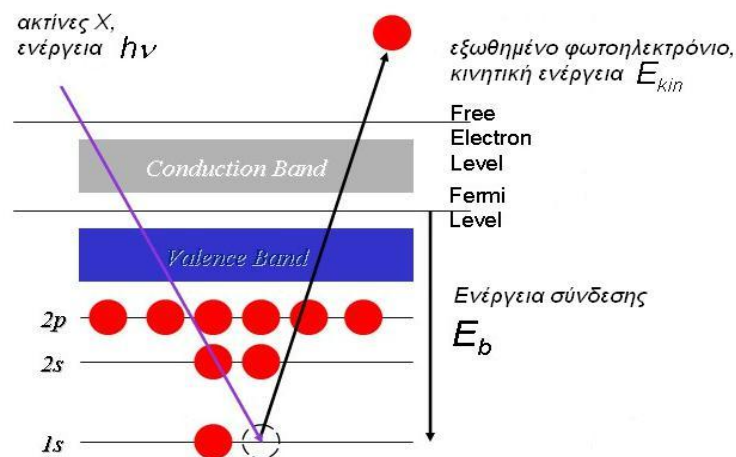
$$E_k = h\nu - E_B$$

Στη φασματοσκοπία XPS η ενέργεια του φωτονίου είναι αρκετή ($h\nu > 1000 \text{ eV}$) ώστε να εξωθήσει ηλεκτρόνια από εντοπισμένες εσωτερικές στάθμες (localized core levels). Η γραφική αναπαράσταση της ροής φωτοηλεκτρονίων ως προς την μετρούμενη κινητική ενέργεια αποτελείται από μια σειρά κορυφών που αντιστοιχούν στην τροχιακή δομή του ατόμου.

Όμως, η ενέργεια σύνδεσης E_B του ηλεκτρονίου δεν είναι απλώς η αρχική ενέργεια της στάθμης από όπου αυτό προέρχεται (προσέγγιση κατά Κοορμαν ή «παγωμένων τροχιακών») καθόσον τα ενεργειακά επίπεδα του διεγερμένου ιόντος κατά τη φωτοεκπομπή χαλαρώνουν ώστε να καλύψουν τη νέα εσωτερική οπή που δημιουργήθηκε, και η κινητική ενέργεια E_k είναι μεγαλύτερη από την τιμή κατά Κοορμαν. Τελικά, η ενέργεια σύνδεσης E_B του ηλεκτρονίου εκφράζεται ως εξής :

$$E_B = E_i - E_f$$

όπου E_i και E_f είναι οι ολικές ενέργειες της αρχικής (ουδέτερο άτομο στη βασική / θεμελιώδη του κατάσταση) και τελικής κατάστασης (διεγερμένο ιόν), αντίστοιχα (Χυ, 2006). Η αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας XPS απεικονίζεται στην εικόνα 5.10.



Εικόνα 5.10. Αρχή λειτουργίας XPS ,Conduction band: ζώνη αγωγιμότητας, Valence band: ζώνη σθένους, Free electron level: στάθμη ελεύθερη από ηλεκτρόνια, Fermi level: επίπεδο Fermi, (όπου $E_B = 0$)

B) Φαινόμενα τελικής κατάστασης

Η δημιουργία μιας οπής σε ένα ατομικό τροχιακό κατά το φωτοϊόντισμό προκαλεί αναδιατάξεις (screening) της ηλεκτρονιακής δομής και οδηγεί στη δημιουργία διεγερμένων καταστάσεων. Τα φαινόμενα τελικής κατάστασης όπως ονομάζονται, μπορεί να οδηγήσουν σε ενεργειακές μετατοπίσεις, σε διαχωρισμό (splitting) των κορυφών ή σε εμφάνιση δορυφορικών κορυφών (satellites) στο φωτοηλεκτρονιοκό φάσμα (Watts et al.,2003; Χυ,2006).

Οι «δορυφορικές» κορυφές που ονομάζονται «shake-up» μπορούν να εμφανισθούν όταν το εξερχόμενο φωτοηλεκτρόνιο αλληλεπιδρά ταυτόχρονα με ηλεκτρόνιο σθένους

διεγείροντάς το προς υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Σε αυτή την περίπτωση η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου του πυρήνα ελαττώνεται ελαφρώς δίνοντας μια δορυφορική δομή μερικά eV χαμηλότερα (ή υψηλότερα με βάση την ενέργεια σύνδεσης) από την θέση της στάθμης του πυρήνα.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών των κορυφών είναι τα φάσματα $2p$ της d -υποστοιβάδας των μετάλλων και η μετάπτωση του π μοριακού τροχιακού σε δεσμικό προς αντιδεσμικό ($\pi \rightarrow \pi^*$ transition) που προκαλείται από τα ηλεκτρόνια C $1s$ στις αρωματικές οργανικές ενώσεις. Στις ανόργανες ενώσεις η παρουσία αυτών των «δορυφορικών» κορυφών οφείλεται σε φαινόμενα τελικής κατάστασης όπως η αναδιάταξη (screening) της σπής του πυρήνα από ηλεκτρόνια σθένους, η χαλάρωση / αποδιέγερση (relaxation) των ηλεκτρονιακών τροχιακών και η πόλωση (polarization) των στοιχείων του περιβάλλοντος χώρου. Μια άλλη «δορυφορική» κορυφή που καλείται «shake-off» εμφανίζεται όταν το ηλεκτρόνιο σθένους εκτοπίζεται εντελώς από το ιόν. Αυτή σπάνια είναι διακριτή κορυφή στο φάσμα και συνήθως εμφανίζεται ως μια πεπλατυσμένη κορυφή της στάθμης του πυρήνα ή συνεισφέρει στο ανελαστικό υπόβαθρο.

Πολλαπλός διαχωρισμός (multiplet splitting) της φωτοηλεκτρονιακής κορυφής (δηλ. εμφάνιση κορυφών με διαφορά μερικών eV στο φωτοηλεκτρονιακό φάσμα εκεί όπου αναμένεται μια κορυφή) μπορεί να εμφανισθεί σε κάποια ένωση που έχει ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους και προέρχεται από τις διαφορετικές κατανομές του spin των ηλεκτρονίων. Οι κορυφές που οφείλονται στα πλασμένα (plasmons) προέρχονται όταν το εξερχόμενο ηλεκτρόνιο διεγείρει αθροιστικές ταλαντώσεις (collective oscillations) των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας και επομένως υφίσταται διακριτή απώλεια ενέργειας.

Γ) Εξουδετέρωση εσωτερικής σπής

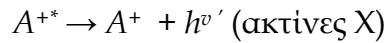
Όταν ένα ηλεκτρόνιο εξωθείται κατά την διαδικασία φωτοεκπομπής, η προκύπτουσα κατάσταση του ιόντος χαλαρώνει με ένα από τους δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς (εικόνα 5.10,5.11). Ένα ηλεκτρόνιο υψηλότερης στάθμης πέφτει στην σπή και η ενέργεια που εκλύεται είναι ως φωτόνιο ακτίνων X (φθορισμός), με ενέργεια ίση με τη διαφορά μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών.

Η άλλη μέθοδος χαλάρωσης / αποδιέγερσης είναι η εκπομπή ηλεκτρονίου Auger. Σύμφωνα με τη διαδικασία αυτή, η ενέργεια που εκλύεται όταν εσωτερική σπή καλύπτεται με ηλεκτρόνιο, μεταφέρεται σε τρίτο ηλεκτρόνιο, το οποίο εξωθείται από το άτομο με κινητική ενέργεια που προσδιορίζεται από τις τρεις εμπλεκόμενες ενεργειακές στάθμες :

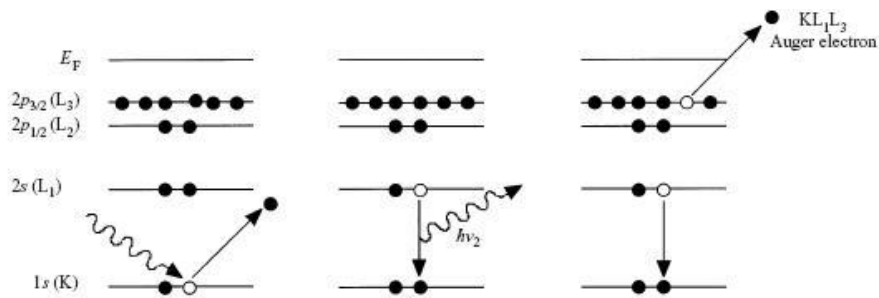
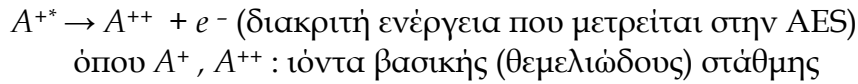
$$EK = EK - EL_1 - EL_3$$

Οι κινητικές ενέργειες των ηλεκτρονίων Auger εμπίπτει μέσα στο εύρος μετρήσεων της μεθόδου XPS και επομένως συχνά συναντώνται στο φάσμα XPS (Burrell, 2001; Xu, 2006).

Φωτοεκπομπή



Εκπομπή ηλεκτρονίων Auger

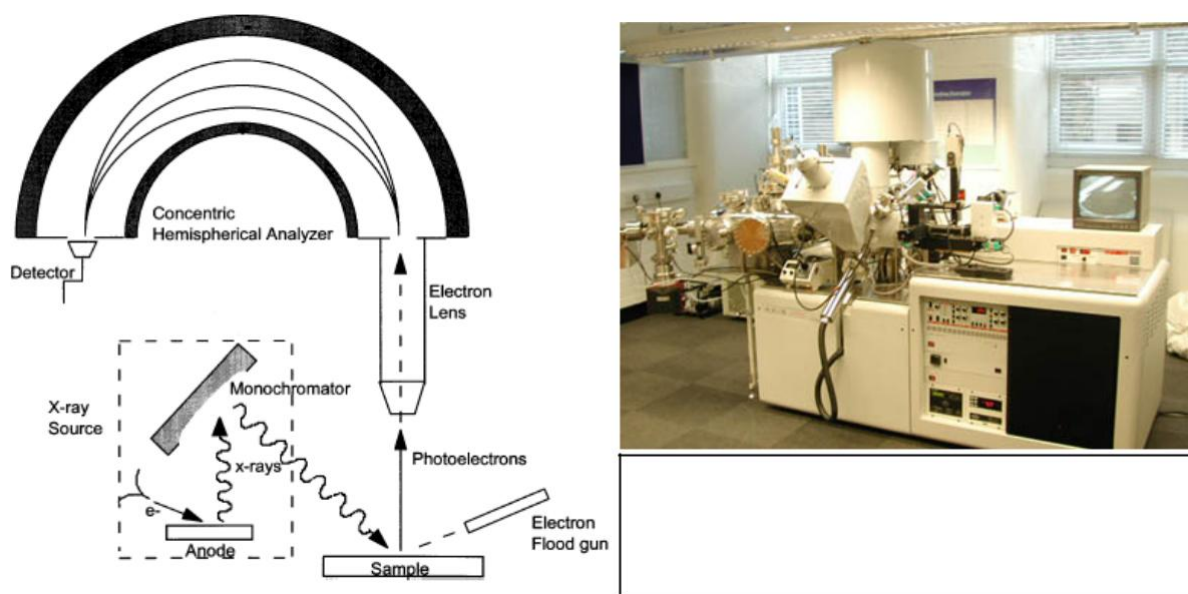


Εικόνα 5.11 . Σχηματικό διάγραμμα ενεργειακής στάθμης δημιουργίας μιας εσωτερικής οπής από φωτοεκπομπή και χαλάρωση / αποδιέγερση με φθορισμό ακτίνων ή με εκπομπή ηλεκτρονίου Auger. Οι οπές απεικονίζονται με λευκό κύκλο.

Δ) Φόρτιση δείγματος

Η διαδικασία φωτοεκπομπής οδηγεί σε μείωση των ηλεκτρονίων της επιφάνειας και εάν αυτό δεν αντισταθμιστεί πλήρως από αγωγή ηλεκτρονίων από το εσωτερικό του υλικού με εξουδετέρωση από χαμηλής ενέργειας ηλεκτρόνια από την πηγή ακτίνων Χ, τότε αναπτύσσεται ένα θετικό επιφανειακό φορτίο, που οδηγεί σε μια φαινόμενη αύξηση όλων των ενεργειών σύνδεσης των φωτοηλεκτρονίων. Αυτό είναι ένα ιδιαίτερο πρόβλημα των μονωτικών υλικών, ιδιαίτερα σε διατάξεις που χρησιμοποιούνται μονοχρωματικές ακτινοβολίες όταν.

Η πηγή της ακτινοβολίας Χ βρίσκεται μακριά από το δείγμα. Για την εξουδετέρωση του επιφανειακού φορτίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν «πυροβόλα» ροής ηλεκτρονίων (electron flood-guns), που παράγουν μια ροή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (1-10 eV) κοντά στην επιφάνεια και τα οποία σταθεροποιούν το επιφανειακό δυναμικό (σχεδόν πάντα χρησιμοποιούνται για την ανάλυση πολυμερών, γυαλιών κεραμικών και άλλων μονωτών). Πιο συχνά χρησιμοποιείται μια εσωτερική βαθμονόμηση η κορυφή φωτοεκπομπής C(1s) από τυχαία μόλυνση με άνθρακα, η οποία θεωρείται ότι έχει μια πρότυπη ενέργεια σύνδεσης (συνήθως 285.0 eV).



Εικόνα 5.12. Στη φωτογραφία το φασματομέτρο XPS Kratos Axis Ultra και σχηματικό διάγραμμα ενός φασματομέτρου ESCA που αποτελείται από πηγή ακτίνων X, αναλυτή ενέργειας ηλεκτρονίων, εξαρτήματα χειρισμού του δείγματος, καθώς και άλλα εξαρτήματα όλα τοποθετημένα σε ένα θάλαμο άκρως υψηλού κενού (ultra high-vacuum (UHV) chamber). (Sample: εξεταζόμενο δείγμα Electron flood gun: «πυροβόλο» ροής ηλεκτρονίων, Photoelectrons: φωτοηλεκτρόνια, Electron lens: κατευθυντήρια κάτοπτρα ηλεκτρονίων, Concentric Hemispherical Analyzer: ομόκεντρος ημισφαιρικός αναλυτής, Detector: Ανιχνευτής, X-ray Source: πηγή ακτίνων X, Anode: Άνοδος, Monochromator: Μονοχρωμάτορας)

5.4.2. Επιφανειακή ευαισθησία της μεθόδου

Η μέθοδος XPS χρησιμοποιείται ευρέως για την μέτρηση της χημικής σύστασης επιφάνειας στερεών. Το δείγμα ακτινοβολείται με μαλακές ακτίνες X (1-3 keV) και με ανάλυση της ενέργειας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προκύπτει ένα φάσμα. Οι διακριτές κορυφές που παρατηρούνται αντιστοιχούν σε ιοντισμό από τα ηλεκτρονιακά τροχιακά του πυρήνα των ατόμων στην εξώτερη επιφάνεια 10-50 Å (Burrel,2001).

Παρόλο που οι ακτίνες X διεισδύουν εντός στερεού υλικού σε βάθος πολλών μm, τα προκύπτοντα φωτοηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρά από το στερεό και μόνο όσα προέρχονται από τα επιφανειακά στρώματα διαφεύγουν χωρίς απώλεια ενέργειας. Αυτό εκφράζεται ποσοτικά από μια παράμετρο γνωστή ως ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των φωτοηλεκτρονίων (Inelastic Mean Free Path, IMFP) 'λ', που ορίζεται ως η απόσταση που διανύει το ηλεκτρόνιο με πιθανότητα 1/e να μην σκεδασθεί ανελαστικά. Εφόσον το 'λ' λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.5±2.5 nm, το παρατηρούμενο σήμα προέρχεται από τα περισσότερο εξωτερικά ατομικά στρώματα του στερεού. Το 'λ' εξαρτάται και από τη σύσταση του στερεού και από την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Για $E_k > 100 \text{ eV}$ το 'λ' αυξάνει με την E_k ως $\lambda \propto E_k^n$, με $n=0.65 \pm 0.75$. Τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συμβάλλουν σε ανύψωση του υποβάθρου κάτω από την πρωτογενή κορυφή φωτοεκπομπής (Watts, et al., 2003; Xu, et al., 2006).

Η ευαισθησία της μεθόδου είναι μεταξύ 0.1% και 1% μιας μονομοριακής στοιβάδας και εξαρτάται από το στοιχείο· γενικά είναι 1% της μονομοριακής στοιβάδας για ελαφριά υλικά και 0.1% για βάρεια στοιχεία (Xu et al.,2006).

Για την ανάλυση λεπτών υμενίων καθώς και «θαμμένων» διεπιφανειών χρησιμοποιείτε «πυροβόλο» βομβαρδισμού ιόντων (ion sputter gun), το οποίο παρέχει δέσμη ενέργειας (1-5 keV) ιόντων αδρανούς αερίου (Ar^+ or Xe^+) κατευθυνόμενη στην επιφάνεια προς ανάλυση. Ο βομβαρδισμός αυτός της επιφάνειας οδηγεί στην ελεγχόμενη αφαίρεση των επιφανειακών στρωμάτων και με επαναλαμβανόμενους κύκλους βομβαρδισμού και ακόλουθη ανάλυση XPS επιτυγχάνεται ανάλυση κατανομής σύστασης εις βάθος (composition depth profile analysis) τέτοιων επιφανειών (Watts et al., 2003; Xu et al.,2006).

5.4.3.Στοιχειακή ανάλυση

Η μέθοδος XPS εσωτερικής στάθμης μπορεί να ανιχνεύει όλα τα στοιχεία εκτός από το υδρογόνο και το ήλιο, αν και υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις στην ευαισθησία. Συνήθως στα συστήματα είναι ενσωματωμένη μια βάση δεδομένων με τις ενέργειες σύνδεσης των στοιχείων για στοιχειακή ταυτοποίηση (Burrell,2001). Σε ένα φάσμα ευρείας σάρωσης συνήθως στην περιοχή 0-1200 eV (wide scan spectrum) μπορεί να διακρίνει κανείς μια σειρά από κορυφές πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Το τελευταίο προκαλείται από ηλεκτρόνια που έχουν χάσει ενέργεια από ανελαστικές σκεδάσεις μέσα στο υλικό (δευτερογενή e^-). Οι κορυφές που διακρίνονται πάνω από το υπόβαθρο, χωρίζονται σε δύο τύπους που ο κάθε ένας οφείλεται σε διαφορετικό μηχανισμό εκπομπής ηλεκτρονίων, συγκεκριμένα διακρίνονται :

Κορυφές φωτοηλεκτρονίων, είναι συνήθως οι στενότερες και εντονότερες κορυφές του φάσματος (XPS).

Κορυφές Auger, προκύπτουν από εκπομπή ηλεκτρονίων Auger, η οποία προκαλείται από ακτίνες X (XAES). Το σχήμα των κορυφών είναι συνήθως πιο πολύπλοκο από τις κορυφές φωτοηλεκτρονίων και έχουν μεγαλύτερο εύρος. Οι κορυφές Auger είναι χαρακτηριστικές για κάθε άτομο γιατί εμφανίζονται πάντα στην ίδια κινητική ενέργεια, ανεξάρτητα με τη διεγείρουσα ακτινοβολία.

Συνήθως τα φάσματα ευρείας σάρωσης λαμβάνονται για να εκτιμηθεί η γενική κατάσταση του δείγματος και στην συνέχεια οι επιμέρους κορυφές που ενδιαφέρουν εξετάζονται ξεχωριστά με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Τα κύρια χαρακτηριστικά μιας κορυφής XPS είναι το πλάτος ημίσειος ύψους (FWHM), το εμβαδόν ή το ύψος και η ενέργεια στο μέγιστο της κορυφής. Από το εμβαδόν (ή το ύψος) λαμβάνονται ποσοτικές πληροφορίες για τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης. Το μέγιστο της κορυφής αντιστοιχεί στην ενέργεια σύνδεσης των ηλεκτρονίων που προέρχονται από το συγκεκριμένο τροχιακό και δεν έχουν υποστεί ανελαστικές σκεδάσεις. Τέλος, το πλάτος ημίσειος ύψους είναι συνάρτηση της διακριτικής ικανότητας της πειραματικής συσκευής και της ενεργειακής στάθμης από όπου προέρχεται το ηλεκτρόνιο.

5.4.4 Χημική μετατόπιση (chemical shift)

Μια από τις μεγαλύτερες δυνατότητες της μεθόδου XPS είναι η ικανότητά της να παρέχει πληροφορίες σχετικά με το χημικό περιβάλλον των ατόμων της επιφάνειας σε βάθος ανάλυσης τυπικά μερικών nm μέσω του φαινομένου της χημικής μετατόπισης. Η ακριβής ενέργεια σύνδεσης του εκπεμπόμενου φωτοηλεκτρονίου εξαρτάται από το εντοπισμένο (localized) φορτίο του ατόμου, το οποίο προσδιορίζεται από τον αριθμό και τη φύση των υποκαταστατών (ligands) με τους οποίους το άτομο ενώνεται με δεσμούς. Γενικά, η ενέργεια σύνδεσης ενός στοιχείου αυξάνει, αυξανόμενης της οξειδωτικής του κατάστασης (Burrell,2001; Carley,2001; Watts et al., 2003).

5.4.5.Ανελαστικό υπόβαθρο (inelastic background)

Τα φάσματα XPS εμφανίζουν χαρακτηριστικό «βαθμωτό» υπόβαθρο με μεγαλύτερη ένταση στις μεγαλύτερες ενέργειες σύνδεσης της κορυφής φωτοεκπομπής σε σχέση με τις χαμηλότερες. Αυτό οφείλεται στις ανελαστικές διεργασίες που συμβαίνουν βαθύτερα στην επιφάνεια όπου τα ηλεκτρόνια που απομακρύνονται έχουν μειωμένη κινητική ενέργεια (αυξημένη ενέργεια σύνδεσης) και άλλα ηλεκτρόνια πολύ πιο βαθύτερα στην επιφάνεια χάνουν όλη την ενέργειά τους και δεν μπορούν να διαφύγουν. Ένα παράδειγμα είναι οι κορυφές απώλειας πλασμονίου στα φάσματα ορισμένων μετάλλων. (Carley 2001;Mulder et al., 1995).

5.4.6.Ποσοτική ανάλυση – Εμπειρική προσέγγιση (Empirical Approach)

Η μέθοδος XPS είναι μια αναλυτική τεχνική ικανή προς ποσοτικοποίηση των σχετικών στοιχειακών συγκεντρώσεων από τα φάσματα. Η φωτοηλεκτρονιακή ένταση μπορεί να συσχετισθεί με τη συγκέντρωση, θεωρώντας ότι η παραγωγή φωτοηλεκτρονίων και η μεταφορά των ηλεκτρονίων διαμέσου της ύλης προς την επιφάνεια λαμβάνουν χώρα χωρίς απώλεια ενέργειας και ακολούθως ανιχνεύονται στο φασματομέτρο (Watts, 2003). Με τον απλούστερο τρόπο, η επιφανειακή στοιχειακή συγκέντρωση μπορεί να προσδιορισθεί διαιρώντας το εμβαδό της φωτοηλεκτρονιακής κορυφής με ένα κατάλληλο συντελεστή ευαισθησίας και ακολούθως κανονικοποιώντας προς όλα τα παρόντα στοιχεία.

Οι τρεις πιο κοινές διαδικασίες που ακολουθούνται για την ποσοτικοποίηση είναι η χρήση βάσεων δεδομένων εμπειρικών συντελεστών ευαισθησίας, η χρήση επιτόπου (in situ) συγκεκριμένων δειγμάτων αναφοράς και η χρήση θεωρητικών συντελεστών ευαισθησίας, όπου η κάθε μια διαδικασία έχει τις δικές τις δυνατότητες και αδυναμίες. Για παράδειγμα, οι βάσεις δεδομένων εμπειρικών συντελεστών ευαισθησίας είναι εύχρηστες αλλά σπάνια δίδεται η συνάρτηση απόκρισης ένταση / ενέργεια του οργάνου από το οποίο προέκυψαν και επομένως οι συντελεστές ευαισθησίας δεν μεταβιβάζονται σε διαφορετικά όργανα.

Οι συντελεστές ευαισθησίας μπορούν να προσδιορισθούν από επί τόπου δείγματα αναφοράς για συγκεκριμένες περιπτώσεις, αλλά ενώ μπορεί να επιτευχθεί καλή ακρίβεια συνήθως δεν είναι εφαρμόσιμοι και δεν μεταβιβάζονται.

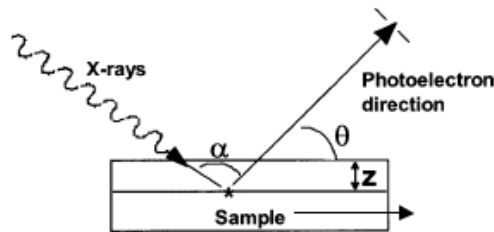
Η χρήση συντελεστών ευαισθησίας που προσδιορίστηκαν από θεωρητικά υπολογισμένες ενεργές διατομές ιοντισμού (ionization cross sections) απαιτούν τον προσδιορισμό της συνάρτησης απόκρισης ένταση / ενέργεια του οργάνου και επομένως είναι μεταβιβάσιμοι σε άλλα όργανα. Πρόσφατα έχουν γίνει βελτιώσεις στον προσδιορισμό της ανελαστικής μέσης ελεύθερης διαδρομής των ηλεκτρονίων, στην αφαίρεση του υποβάθρου και στην επίδραση της ελαστικής σκέδασης στο μοντέλο. Η κατάσταση αυτή γίνεται πιο περίπλοκη από το γεγονός ότι πολλά όργανα XPS που είναι τώρα διαθέσιμα ορίζονται ως ποικιλότροπα στο γεγονός ότι οι συνθήκες λειτουργίας μπορούν να αλλάξουν ούτως ώστε η ανάλυση να προέρχεται από περιοχές διαφορετικού μεγέθους, με διαφορετικές ενέργειες διέλευσης και με διαφορετικές γωνίες «take off angles» με συνεπακόλουθη αλλαγή στη συνάρτηση απόκρισης ένταση / ενέργεια.

Οι αλλαγές αυτές μπορούν να ληφθούν υπόψη απλώς συγκρίνοντας φάσματα που λήφθηκαν από δείγματα αναφοράς σε διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας, όμως αυτό δεν καθιστά δυνατή τη σύγκριση της ποσοτικοποίησης που λήφθηκε από διαφορετικά όργανα, εκτός και αν τα φάσματα έχουν αναφορά σε μια ανιχνεύσιμη πηγή. Ακόμη ένα πλεονέκτημα της απομάκρυνσης εντελώς της απόκρισης του οργάνου είναι ότι μπορεί να εφαρμοσθεί μια διαδικασία αφαίρεσης του υποβάθρου τύπου Tougaard, η οποία επιτρέπει τη λήψη πληροφορίας εις βάθος. Τέλος, προσαρτώντας την συνάρτηση απόκρισης στα δεδομένα εξαλείφει όποιες αβεβαιότητες για την ορθή επιλογή βαθμονόμησης της έντασης αργότερα. Για οποιονδήποτε εκπεμπόμενο φωτοηλεκτρόνιο από ένα στοιχείο A , η ανιχνεύσιμη ένταση ανά φωτόνιο προσπίπτουσας ακτινοβολίας δίδεται από την εξίσωση :

$$I_A = n_{ASA} \sec a \times N_A \times Q_A(E_A) \times \lambda_A(E_A) \times T(E_A) \times D(E_A) [1 + 0.5\beta_A(1.5 \sin^2 \gamma - 1)] \cos \theta$$

όπου :

n_{ASA} είναι ο πληθυσμός των ηλεκτρονίων στην υποστοιβάδα (subshell) και η πιθανότητα ιοντισμού, a είναι η γωνία που έχουν οι προσπίπτουσες ακτίνες X με κάθετη την επιφάνεια, N_A είναι η ατομική πυκνότητα, $Q_A(E_A)$ είναι ένας όρος που περιγράφει την μείωση της πιθανότητας διαφυγής που προέρχεται από ελαστική σκέδαση, $\lambda_A(E_A)$ είναι η ανελαστική μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στο υλικό, οι όροι $T(E)$ και $D(E)$ ερμηνεύουν την συνάρτηση διέλευσης του οργάνου που περικλείει τη γωνία αποδοχής, την περιοχή ανάλυσης και την ικανότητα ανίχνευσης του αναλυτή, γ είναι η γωνία ανισοτροπίας δηλ. είναι η γωνία μεταξύ της πηγής ακτίνων X και των κατόπτρων, ο όρος β λαμβάνει υπόψη την γωνιακή κατανομή των φωτοηλεκτρονίων και περιλαμβάνει ένα όρο ανελαστικής σκέδασης, θ είναι η γωνία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων από την κάθετη επιφάνεια (Xu et al., 2006; Mulder et al., 1995), σύμφωνα με την εικόνα 5.13



Εικόνα 5.13 . Γωνία εκπομπής φωτοηλεκτρονίων (Xu et al., 2006)

5.5. Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών (FOM)

Πρόκειται για ένα εύχρηστο φορητό μικροσκόπιο, με το οποίο μπορεί να εξεταστεί ολόκληρη η επιφάνεια ενός αντικειμένου χωρίς να απαιτείται προκατεργασία ή αλλοίωση των υλικών.

Το Μικροσκόπιο Οπτικών Ινών όπως και το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ως φωτεινή πηγή λευκό φως που προέρχεται από λάμπα αλογόνου. Το λευκό φως χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος από 400 nm έως 760 nm περίπου. Επειδή τα χαρακτηριστικά μεγέθη του πλέγματος των κρυστάλλων κυμαίνονται από 0,15 μέχρι 2 nm, είναι δηλαδή 3 τάξεις μεγέθους μικρότερα, οι κρύσταλλοι φαίνονται σαν συνεχές μέσο όταν φωτίζονται από λευκό φως. Οι οπτικές ιδιότητες των άμορφων και των κρυσταλλικών σωμάτων οφείλονται στην αλληλεπίδρασή τους με το προσπίπτον φως. Τα κύρια φαινόμενα που καθορίζουν αυτή την αλληλεπίδραση είναι η ανάκλαση, η διάθλαση και η απορρόφηση. Τα φαινόμενα αυτά αντιμετωπίζονται στην οπτική μικροσκοπία με βάση τις εξισώσεις του Maxwell για τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Στη μικροσκοπία οπτικών ινών χρησιμοποιείται όμως λευκό φως που δεν είναι ούτε πολωμένο ούτε μονοχρωματικό.

Το γεγονός αυτό κάνει αδύνατη την ποσοτικοποίηση των συμπερασμάτων που εξαγονται με την μικροσκοπία οπτικών ινών. Αυτό φυσικά δεν αναιρεί τη σημασία των ποιοτικών παρατηρήσεων (Κουή κά., 2003; Μοροπούλου κά., 2001).

Τα κυριότερα τμήματα της συσκευής είναι:

- Λάμπα αλογόνου 100 W.
- Έλεγχος έντασης φωτός. Η ποσότητα φωτός που ανακλάται από το αντικείμενο εξαρτάται από το χρώμα και το υλικό του αντικειμένου. Το μικροσκόπιο προσαρμόζει αυτόματα την ένταση του φωτός της λάμπας έτσι ώστε να υπάρχει ένα σταθερό επίπεδο φωτεινότητας στην λαμβανόμενη εικόνα.
- Σύστημα εστίασης.
- Αντικειμενικοί φακοί. Υπάρχει η δυνατότητα αλλαγής των φακών ώστε να λαμβάνονται εικόνες διαφορετικών μεγεθύνσεων. Οι φακοί συνδέονται με το σύστημα μετάδοσης εικόνας μέσω οπτικών ινών (Κουή 2003, 2005 ; Μοροπούλου κά., 2001) .

5.6. Οπτική Μικροσκοπία (ΟΜ)

Με την οπτική μικροσκοπία μπορεί να εκτιμηθεί η ποιότητα, να καθοριστεί το είδος και η προέλευση των ινών του χαρτιού και να προσδιοριστεί η μέθοδος πολτοποίησης και οι επεξεργασίες που έχει υποστεί ο πολτός (π.χ. λεύκανση).

Η μέθοδος συνίσταται στη παρατήρηση με μικροσκόπιο κατάλληλα προετοιμασμένων ινών δείγματος χαρτιού (0,25 gr περίπου) μετά την επίδραση διαφόρων αντιδραστηρίων που βάφουν επιλεκτικά τις ίνες. Υπάρχει δυνατότητα σε περίπτωση μίγματος ινών διαφόρων ειδών να γίνει και ποσοτικός προσδιορισμός της αναλογίας του μίγματος με μικροσκοπική καταμέτρηση. Συνηθίζεται σε παρόμοιες έρευνες να χαρακτηρίζεται ο τύπος του χαρτιού από την αναλογία των διαφόρων ειδών πολτών που έχουν χρησιμοποιηθεί (π.χ.. 30% χημικός πολτός, 40% ξυλοπολτός και το υπόλοιπο πολτός από λινά κουρέλια), γιατί κάποιες μέθοδοι συντήρησης είναι αποτελεσματικότερες σε χαρτιά συγκεκριμένων τύπων.

Μπορεί επίσης να γίνει εκτίμηση της υφής του χαρτιού και πώς αυτή αλλοιώνεται από διαδικασίες όπως υπερβολικό πρεσάρισμα και να προσδιοριστεί ο τρόπος απόθεσης του μέσου αποξίνισης.

Με την ΟΜ μπορούν να αναγνωριστούν αποικίες μυκήτων και να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης του υλικού με μικροσκοπική παρατήρηση του χαρτιού αλλά και καλλιεργείων ζύσματος μολυσμένων περιοχών (Μοροπούλου, 2003 a).

Η μέθοδος ανάλυσης και προσδιορισμού προέλευσης των ινών του χαρτιού περιγράφεται στο ISO 9184-1 (γενικό μέρος) και στα ISO 9184-2, 9184-3, 9184-4, 9184-5, 9184-6, 9184-7 (μέθοδοι βαφής ινών για αναγνώριση των διαφόρων τύπων τους).

5.6. Προσδιορισμός Υδατοδιαλυτών Χλωριόντων

Η ύπαρξη χλωριόντων στο χαρτί είναι μια από τις αιτίες που προκαλούν την πρόωρη γήρανσή του, κυρίως λόγω οξείδωσης. Ο προσδιορισμός των χλωριόντων που πιθανόν παρέμειναν στο χαρτί μετά την διαδικασία της έκπλυσης με το νερό της βρύσης συνεκτιμάται με τα υπόλοιπα αποτελέσματα του ποιοτικού ελέγχου.

Ο προσδιορισμός εκτελείται με ποτενσιομετρική ογκομέτρηση του εν θερμώ εκχυλίσματος 4 gr τουλάχιστον χαρτιού με νιτρικό άργυρο παρουσία ακετόνης και οξικού χαλκού, όπως περιγράφεται στο ISO 9197-1.

5.7. Μέτρηση Βαθμού Πολυμερισμού της Κυτταρίνης

Ο βαθμός πολυμερισμού (ΒΠ) της κυτταρίνης μπορεί να αποτελέσει ένα σημαντικό δείκτη της κατάστασης του χαρτιού, γιατί συνδέεται με το μήκος των μορίων της κυτταρίνης. Η μέθοδος αυτή, για να έχει μετρήσιμο αποτέλεσμα θα πρέπει να εφαρμοστεί μετά την φυσική ή την τεχνητή γήρανση ασυντήρητου και συντηρημένου δείγματος, γιατί ο βαθμός πολυμερισμού (ΒΠ) της κυτταρίνης ελαττώνεται με την γήρανση. Αν το συντηρημένο δείγμα έχει μεγαλύτερο ΒΠ από το ασυντήρητο, τότε η συντήρηση είχε καλό αποτέλεσμα.

Υπολογίζεται από το ιξώδες διαλύματος χαρτιού (συνήθως σε χαλκοαιθυλενοδιαμίνη, CED) με χρήση ιξωδομέτρου με τη βοήθεια τύπων που συνδέουν το ιξώδες με το ΒΠ (Φιλίππου, 2014).

5.8. Υπολογισμός Αντοχής στις Αναδιπλώσεις (Folding Endurance)

Μετράται ο αριθμός των πλήρων αναδιπλώσεων μέχρι τη θραύση του δείγματος και υπολογίζεται ο δεκαδικός λογάριθμός του, ο οποίος ονομάζεται folding endurance. Η μέθοδος παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αλλά είναι πολύ ευαίσθητη στην επίδραση της φυσικής και τεχνητής γήρανσης του χαρτιού, γιατί η αντοχή στο δίπλωμα είναι ανάλογη της 8^{ης} δύναμης της αντοχής των ινών. Είναι η μόνη μέθοδος μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων που συμπεριλαμβάνεται στο πρότυπο «ISO 11108: Archival paper» που αφορά αρχειακό χαρτί, δηλαδή χαρτί που προορίζεται για διατήρηση στο διηνεκές (Shahani, 1989; Brandis 1994).

Η ποσότητα των δειγμάτων που χρειάζεται για τη μείωση του σφάλματος μπορεί να είναι απαγορευτική για ένα ιστορικό αρχείο .

5.9. Υπολογισμός Εφελκυστικών Ιδιοτήτων (Tensile Properties)

Μετρούνται οι εφελκυστικές ιδιότητες των δειγμάτων χαρτιού:

- Εφελκυστική αντοχή (Tensile strength): Η μέγιστη εφελκυστική δύναμη ανά μονάδα εμβαδού πριν την θραύση του δείγματος.
- Μέγιστη επιμήκυνση (Stretch at break): Η μέγιστη επιμήκυνση πριν την θραύση του δείγματος.
- Απορρόφηση ενέργειας κατά τον εφελκυσμό (Tensile Energy Absorption, TEA): Το συνολικό έργο που απορροφάται μέχρι τη θραύση.

Οι εφελκυστικές ιδιότητες είναι εύκολο να υπολογιστούν, αλλά οι τιμές τους δίνουν ελάχιστες πληροφορίες όσον αφορά τη χρησιμότητα του χαρτιού σαν φορέα πληροφορίας. Ακόμα και το πιο ψαθυρό (brittle) χαρτί μπορεί να έχει υψηλή τιμή

εφελκυστικής αντοχής, υψηλότερη ίσως από ένα εέκαμπτο χαρτί που μπορεί να χρησιμοποιηθεί άφοβα. Οι ιδιότητες αυτές του χαρτιού θεωρείται ότι δεν περιγράφουν ικανοποιητικά την «χρηστικότητα» (usability) του, για αυτό και συνήθως δεν υπολογίζονται σε ιστορικά χαρτιά(Bansa et al.,1997,1999 ; Begin et al., 1998,1999). Υπάρχουν δύο τρόποι υπολογισμού, με σταθερό ρυθμό αύξησης φορτίου ή με σταθερό ρυθμό επιμήκυνσης. Η μέθοδος περιγράφεται στο ISO 1924 - 1(Constant load),1924 -2 .

5.10. Υπολογισμός Αντίστασης στη διάρρηξη (ρήξη) των ινών (Σκίσιμο - Tearing Resistance).

Η μέθοδος είναι ευαίσθητη σε ένα αριθμό από παράγοντες, όπως το μήκος και η αντοχή των ινών καθώς και η αποτελεσματικότητα των διασυνδέσεών τους. Για χαρτιά με καλή διασύνδεση ινών είναι ανάλογη του τετραγώνου της αντοχής των ινών(Begin et al.,1999, El Said et al.,1988, 2000) Η μέτρηση γίνεται με την μέθοδο Elmendorf, με το ομώνυμο όργανο, όπως περιγράφεται στο ISO 1974.

5.11. Μέτρηση της Υδατοαπορρόφησης

Υπολογισμός της επί τοις % αύξησης της μάζας δείγματος χαρτιού μετά από ολοκληρωτική βύθιση σε νερό για ορισμένο χρόνο, όπως περιγράφεται στο ISO 5637. Το χαρτί σε συνηθισμένες συνθήκες (θερμοκρασία 20-25°C και σχετική υγρασία 50-60%) απορροφά περίπου 5-10% του βάρους του σε υγρασία, ποσοστό που μπορεί να φτάσει το 25-27% όταν η σχετική υγρασία γίνει 100%. Με την απορρόφηση υγρασίας, το χαρτί διογκώνεται. Σε υγρασία 100% η ίνα διογκώνεται περίπου κατά 25% και κατά τη βύθιση σε νερό κατά 25% ακόμη (η διόγκωση συμβαίνει με αύξηση της διαμέτρου της ίνας - το μήκος της παραμένει σχετικά ανεπηρέαστο).

Η απορρόφηση του νερού γίνεται κυρίως στην άμορφη περιοχή της ίνας, το δε νερό συνδέεται με την ίνα με δεσμούς υδρογόνου. Στην συντήρηση χαρτιού πολλές φορές χρειάζεται πλύσιμο του χαρτιού με νερό ή χρήση του νερού σαν διαλύτη. Η μεγαλύτερη διόγκωση του χαρτιού επιτυγχάνεται μετά από 12ωρη παραμονή του στο λουτρό. Η δυνατότητα απορρόφησης νερού των ινών του χαρτιού ελαττώνεται μετά από επανειλημμένες διαβροχές και ξηράνσεις (Μοροπούλου κά, 2001; Romberts,1996; Whitmore, et al.,1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: Η ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥ ΧΑΡΤΙΟΥ

6.1 Προληπτική και Παρεμβατική συντήρηση

- **Προληπτική Συντήρηση**

Το πρώτιστο καθήκον ενός αρχειακού ιδρύματος, μιας βιβλιοθήκης ή ενός μουσείου είναι η μέγιστη δυνατή επιμήκυνση του χρόνου ζωής των συλλογών του. Είναι σημαντικό να αναγνωρισθεί ότι ο αποτελεσματικότερος και οικονομικότερος τρόπος επίτευξης του παραπάνω στόχου είναι το να παρεμποδιστεί η υποβάθμιση του υλικού στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό, δηλαδή η προληπτική συντήρηση.

Οι περισσότερες δραστηριότητες που αυτή περιλαμβάνει αφορούν καθημερινές ενέργειες που εκτελούνται στο ίδρυμα, δηλαδή αγορές υλικού, πρακτικές φύλαξης σε φακέλους, κουτιά, ράφια ή συρταριές, καταλογράφηση, δανεισμό, διακίνηση, καθαρισμό του υλικού και των χώρων, φωτοτύπηση και αναπαραγωγή, μικροεπισκευές, βιβλιοδεσία ή τέλος απόσυρση αν η κατάσταση του υλικού δεν επιτρέπει τη χρήση του (Wank, 2020; Wank et al.,2021).

Επίσης περιλαμβάνει εργασίες συντήρησης, επισκευών και βελτιώσεων του κτιρίου. Οι δραστηριότητες αυτές πρέπει να εκτελούνται σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα και οδηγίες και με την συνείδηση της σπουδαιότητάς τους μέσα στο γενικό σχέδιο διατήρησης. Ένα σύστημα κλιματικού ελέγχου (air conditioning system) που θα παρέχει τις βέλτιστες συνθήκες διατηρώντας σταθερές μέσα σε στενά όρια τη θερμοκρασία και την σχετική υγρασία και παρέχοντας τον κατάλληλο αερισμό σε σταθερή βάση, μέρα και νύχτα όλο το χρόνο, είναι ο σημαντικότερος παράγοντας προληπτικής συντήρησης.

Οποιοδήποτε άλλο μέτρο δεν θα τελεσφορήσει αν οι συλλογές φυλάσσονται σε ακατάλληλο περιβάλλον, γι' αυτό η εγκατάσταση ενός συστήματος κλιματισμού ή η βελτίωση του υπάρχοντος ώστε να εξασφαλίζονται οι συνθήκες που προβλέπονται από τα διεθνή πρότυπα θεωρείται ζήτημα προτεραιότητας (Κωνσταντίνου, 1998 ; Μοροπούλου, 2001; Vinas 2022; Mark, 2023) .

- **Παρεμβατική Συντήρηση**

Επί του παρόντος, υπάρχουν περιορισμένες επιλογές που μπορούν να επιμηκύνουν τον χρόνο ζωής του συνόλου των συλλογών ενός ιδρύματος, και αρκετές από αυτές αφορούν μεθόδους που βρίσκονται σε πειραματικό στάδιο. Το μεγάλο πρόβλημα του όξινου χαρτιού μπορεί να αντιμετωπιστεί με αποξίνιση του υλικού, είτε σε μεμονωμένα αντικείμενα των συλλογών είτε μαζικά, με την εγκατάσταση ενός συστήματος μαζικής αποξίνισης. Τα προβλήματα όμως των συστημάτων αυτών και το υψηλό κόστος τους, καθώς και η πολυπλοκότητα των εγκαταστάσεων που απαιτούν και η υψηλή εκπαίδευση και τεχνογνωσία που χρειάζονται για να λειτουργήσουν δεν επιτρέπουν την ευρεία αποδοχή τους. Τα ίδια ισχύουν και για τις μεθόδους μαζικής ενίσχυσης ψαθυρού χαρτιού.

Η συντήρηση είναι δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία και δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο σύνολο των συλλογών. Η επιλογή του προς συντήρηση υλικού, η διάγνωση της βλάβης του και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου συντήρησης είναι μερικά από τα θέματα που πρέπει να απασχολούν τη διεύθυνση ενός ιδρύματος που επιθυμεί να προβεί σε συντήρηση μέρους του υλικού του. Η λήψη των σχετικών αποφάσεων απαιτεί ειδικές γνώσεις και πρέπει να γίνεται από εξειδικευμένο προσωπικό, ώστε να μην υπάρξουν αρνητικά αποτελέσματα. Τέλος, στην παρεμβατική συντήρηση υπάγεται και η μεταφορά της πληροφορίας σε άλλο υπόστρωμα (reformatting) με την ταυτόχρονη απόσυρση του πρωτοτύπου από την καθημερινή χρήση. Η δημιουργία αρχειακών φωτοαντιγράφων σε αρχειακών προδιαγραφών χαρτί είναι παλιά και τυποποιημένη μέθοδος. Το ίδιο ισχύει για την μικροφωτογράφιση, παρόλο που απαιτείται μεγαλύτερη εξειδίκευση του προσωπικού και ειδικές συνθήκες φύλαξης των αρχειακών μικροφίλμ(Σακελλαρίου κ.α.,2021).

Η ψηφιοποίηση της πληροφορίας είναι σχετικά καινούργια μέθοδος που δεν έχει προτυποποιηθεί απόλυτα, αλλά μπορεί να είναι η καλύτερη μέθοδος όσον αφορά την επεξεργασία και διανομή της πληροφορίας. Σε κάθε περίπτωση, εξειδικευμένο προσωπικό πρέπει να κρίνει την καταλληλότητα της μεθόδου. Εδώ σημειώνεται ότι το πρωτότυπο είναι αναντικατάστατο, ειδικά όταν πρόκειται για πληροφορίες μεγάλης σημασίας και πρέπει πάντα να γίνεται προσπάθεια διατήρησής του. Αυτή ακριβώς την έννοια έχει και η απόσυρση του από την καθημερινή χρήση.

• Δεοντολογία και Ηθική

Όλες οι μέθοδοι συντήρησης που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να εφαρμοστούν σωστά και να περισώσουν την πνευματική και πολιτιστική μας κληρονομιά. Μπορούν όμως και να την υποβαθμίσουν, στερώντας της πολύτιμα στοιχεία τα οποία αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της. Η διατήρηση της πληροφορίας είναι ο σημαντικότερος και ο πιο φανερός λόγος των επεμβάσεων της συντήρησης σε αρχειακό ή βιβλιακό υλικό.

Εκ πρώτης όψεως φαίνεται ότι όλη η πληροφορία βρίσκεται υπό μορφή κειμένου ή γραφικών, και ότι το αντικείμενο που συντηρείται εξυπηρετεί απλώς σαν υπόστρωμα. Αυτή είναι η κρατούσα άποψη μεταξύ των ανυποψίαστων υπαλλήλων των αρχείων και βιβλιοθηκών στη χώρα μας, αλλά και σε πολλά άλλα μέρη του κόσμου. Όλοι αναγνωρίζουν την ιστορική αξία ενός παλιού βιβλίου, αλλά οι περισσότεροι την αντιλαμβάνονται μόνον ως αξία του περιεχομένου και ίσως ως οικονομική ή συναισθηματική.

Όμως το ιστορικό ντοκουμέντο μεταφέρει πολύ περισσότερες πληροφορίες από αυτές που υπάρχουν στο κείμενο ή τα γραφικά του. Στην πραγματικότητα δεν υπάρχει όριο στον πλούτο των πληροφοριών που θα μπορούσε να φέρει ένα ιστορικό ντοκουμέντο. Σε όλες τις επεμβάσεις συντήρησης ο πρώτος στόχος παραμένει η διατήρηση της γραπτής πληροφορίας. Πρέπει όμως ο στόχος αυτός να μην επιτυγχάνεται εις βάρος των άλλων, ενδογενών πληροφοριών που φέρει το αντικείμενο. Έτσι, μια

επέμβαση συντήρησης πρέπει να είναι πρωτίστως μια διαδικασία λήψης σωστών αποφάσεων σχετικά με τις πληροφορίες που πρέπει να διατηρηθούν. Η λήψη των αποφάσεων αυτών δεν είναι εύκολη, γιατί οι σκοποί που πρέπει να υπηρετηθούν πολλές φορές είναι αντικρουόμενοι.

- **Προετοιμασία**

Στο πρώτο αυτό αρχικό στάδιο πραγματοποιείται χαρακτηρισμός των υλικών και εκτίμηση της φθοράς, αποφασίζεται η διαδικασία συντήρησης που θα ακολουθηθεί και, αν κριθεί απαραίτητο, απομονώνεται το αντικείμενο. Αν πρόκειται για βιβλίο, πρέπει να ελεγχθεί για τυχόν ελλείψεις (φύλλα που μπορεί να λείπουν, χαρακτηριστικά, χάρτες, εσώφυλλα κ.λπ.). Η τεκμηρίωση και φωτογραφική αποτύπωση είναι απαραίτητη σε αυτό το στάδιο, αλλά και σε όλα τα υπόλοιπα, ώστε να μη χαθούν πολύτιμες πληροφορίες για την αρχική κατάσταση και για την πορεία συντήρησης που ακολουθήθηκε.

Η διερεύνηση της προέλευσης και των ιδιοτήτων των υλικών που συναπαρτίζουν το προς συντήρηση αντικείμενο, καθώς και η διάγνωση της φθοράς τους, αποτελούν τη βάση κάθε επέμβασης συντήρησης (American Institute for Conservation, 1994). Οι μέθοδοι που μπορούν να χρησιμοποιηθούν περιλαμβάνουν απλές και εύκολα εφαρμόσιμες αλλά και περίπλοκες καταστρεπτικές και μη καταστρεπτικές μεθόδους ανάλυσης (Browning, 1977; Czichos et al., 2006; Zervos et al., 2006).

Στη συντήρηση χαρτιού εκτελείται συνήθως μέτρηση του pH του χαρτιού (μη καταστρεπτικά με ηλεκτρόδιο επαφής) (Tse, 2007) και μερικές προκαταρκτικές δοκιμές (σταθερότητα μελανιού, χρωμάτων, σφραγίδων στο νερό ή σε άλλους διαλύτες κ.λπ.). Μερικά από τα συνήθη θέματα προς διερεύνηση είναι επίσης η σύσταση των μελανιών και των χρωστικών, η προέλευση και το σύστημα βυρσοδεψίας των δερμάτων (Nikolova, 1996), η σύσταση, προέλευση και μέθοδος παραγωγής των χαρτιών. Τα αποτελέσματα της διερεύνησης χρησιμοποιούνται για την επιλογή συμβατών υλικών και ασφαλών μεθόδων επέμβασης. Δυστυχώς, σπανίως ένας συντηρητής χαρτιού έχει πρόσβαση σε επιστημονικό εργαστήριο ή τη δυνατότητα να παραγγείλει αναλύσεις σε εξωτερικά εργαστήρια. Εκτός εξαιρετικών περιπτώσεων, ο συντηρητής χαρτιού, με βάση την εμπειρία του και με τη βοήθεια των απλών δοκιμών που παρουσιάστηκαν παραπάνω, μπορεί να λάβει σωστές αποφάσεις και να προχωρήσει σε ασφαλείς επεμβάσεις συντήρησης. Ο έμπειρος συντηρητής ξέρει επίσης πότε πρέπει να ζητήσει τη βοήθεια των επιστημόνων συντήρησης για τον χαρακτηρισμό των υλικών και της φθοράς.

Στη συνέχεια, αν το αντικείμενο που θα συντηρηθεί είναι μέρος ενός πιο πολύπλοκου συστήματος και εφόσον χρειάζεται, πρέπει να απομονωθεί από ό,τι τυχόν το συνοδεύει. Αν πρόκειται για βιβλίο που απαιτεί μεγάλες επεμβάσεις, συνήθως πρέπει να χωριστεί σε φύλλα. Αν πρόκειται για φωτογραφία, χαρακτηριστικό, σχέδιο, χάρτη κ.λπ., μπορεί να χρειαστεί να αποκολληθεί από τον μουςαμά, το χαρτί ή το χαρτόνι πάνω στα οποία πιθανόν να είναι κολλημένο, συνήθως υγραίνοντας ελαφρά το προς αφαίρεση υλικό ή χρησιμοποιώντας επιθέματα ή ένζυμα. Η διαδικασία αυτή πρέπει να γίνει προσεκτικά και χωρίς να δημιουργήσει φθορές (Bluher et al., 1995; Σακελλαρίου κ.α., 2021).



Εικόνα 6.1. WTW PH 320, Πεχάμετρο με ηλεκτρόδιο «επιφανείας», Αρχείο ΚΚΕ.

Σε σπάνιες περιπτώσεις όπου το συνοδευτικό υλικό είναι σε καλή κατάσταση, δεν θέτει σε κίνδυνο το αντικείμενο και δεν εμποδίζει στην εκτέλεση των υπόλοιπων βημάτων, η επέμβαση μπορεί να πραγματοποιηθεί στο σύνολο του αντικειμένου. Για παράδειγμα, είναι δυνατή η συντήρηση των φύλλων ενός βιβλίου χωρίς αυτό να πρέπει να χωριστεί σε φύλλα, εφόσον η βιβλιοδεσία είναι σε καλή και λειτουργική κατάσταση και η επέμβαση συντήρησης στο χαρτί θα είναι τοπική και θα γίνει προσεκτικά. Αν πάντως ο συντηρητής προβεί σε απομόνωση του αντικειμένου, όλα τα υλικά που θα αφαιρεθούν καταγράφονται. Σε περίπτωση όπου αποτελούν λειτουργικό μέρος του αντικειμένου και συνεισφέρουν στην εγγενή του αξία (intrinsic value), συντηρούνται χωριστά, ενισχύονται, σταθεροποιούνται χημικά και ενσωματώνονται σε αυτό στο τελικό στάδιο (π.χ. δερμάτινα εξώφυλλα, διακοσμητικά χαρτιά κ.λπ.).

Όσον αφορά τον σχεδιασμό της επέμβασης συντήρησης, πρέπει να γίνει κατανοητό ότι, ενώ κάθε περίπτωση είναι διαφορετική, οι πιθανές μέθοδοι συντήρησης είναι πεπερασμένες, οπότε εφαρμόζονται όσες απαιτούνται από τις μεθόδους/στάδια που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Ο σχεδιασμός πρέπει να βελτιστοποιεί το αποτέλεσμα και να ελαχιστοποιεί τους κινδύνους για το αντικείμενο, οι οποίοι πάντα υπάρχουν σε μια επέμβαση συντήρησης και ταυτόχρονα πρέπει να χρησιμοποιούνται υλικά υψηλών προδιαγραφών (Baer, 2001; Vishwanath, 2017; Henniges et al., 2022). Ακολουθούν μερικές

γενικές αρχές που μπορεί να βοηθήσουν στη λήψη αποφάσεων σχετικών με τον σχεδιασμό μιας επέμβασης συντήρησης:

- Προτιμώνται οι ήπιες και μικρής έκτασης επεμβάσεις έναντι των εκτεταμένων και πολύ παρεμβατικών
- Προτιμώνται οι ουσιαστικές επεμβάσεις που σταθεροποιούν χημικά το αντικείμενο από τις αισθητικής φύσεως παρεμβάσεις.
- Οι υδατικές επεμβάσεις (πλύσιμο, αποξίνιση) είναι παρεμβατικές επεμβάσεις συντήρησης, συχνά με αρνητικές επιπτώσεις στις μηχανικές αντοχές και αυξημένους κινδύνους, ειδικά για μερικά μελάνια και χρωστικές. Πρέπει να εφαρμόζονται μόνον όταν είναι απαραίτητες και εφόσον το όφελος δικαιολογεί το ρίσκο. Το pH του χαρτιού και η αντοχή των μελανιών και των χρωμάτων είναι τα βασικά κριτήρια που πρέπει να ληφθούν υπόψη. Όξινα χαρτιά ωφελούνται σημαντικά από το πλύσιμο και ειδικά από την αποξίνιση. Αντιθέτως, ουδέτερα και αλκαλικά χαρτιά υποφέρουν από όλες τις αρνητικές συνέπειες των υδατικών επεμβάσεων, με ελάχιστο ή καθόλου όφελος.
- Εφόσον το χαρτί πλυθεί, οι συμπληρώσεις και η στερέωση πρέπει να γίνει χωρίς ενδιάμεσο στέγνωμα του χαρτιού. Γενικά, το αποτέλεσμα τους είναι καλύτερο, όταν η συμπλήρωση με γιαπωνέζικα χαρτιά εκτελείται σε υγρό χαρτί. Χαρτί που μπορεί να πλυθεί επιτρέπει τη χρήση της μηχανής leafcasting για συμπλήρωση.
- Χαρτί που έχει πλυθεί πρέπει να ενισχυθεί μετά με εμποτισμό (κολλάρισμα) με μεθυλοκυτταρίνη ή ζελατίνη, γιατί εκτός από την απώλεια της αντοχής του λόγω της υδατικής επέμβασης, έχει χάσει μέρος της αρχικής υδροφοβίωσης του, λόγω διάλυσης της κόλλας στο νερό.
- Τυπωμένα ιστορικά βιβλία με εκτεταμένη φθορά από σαράκι ή ελλείψεις χαρτιού παρόμοιας έκτασης και σε μεγάλο πλήθος σελίδων προσφέρονται για επισκευή με τη μηχανή leafcasting, γιατί το ιστορικό μελάνι τυπογραφίας έχει άριστη αντοχή στο νερό, δεν απαιτείται κάθε φορά υπολογισμός της ποσότητας και του χρώματος του πολτού μετά την πρώτη εφαρμογή, λόγω της ομοιομορφίας των φθορών και του χρώματος του χαρτιού, ειδικά δε για τις φθορές από σαράκι, ο κλασικός τρόπος συμπλήρωσης με γιαπωνέζικο χαρτί απαιτεί πολλαπλάσιο χρόνο και δεν έχει τόσο καλό αποτέλεσμα.

Εφόσον δεν εκτελεστεί υδατική επέμβαση, οι συμπληρώσεις θα πρέπει να γίνουν σε στεγνό χαρτί. Τοπικές υγρές επεμβάσεις μπορούν να εκτελεστούν στο τραπέζι κενού. Αν χρειάζεται αποξίνιση, εκτελείται είτε με εμβάπτιση σε οργανικούς διαλύτες είτε με ψεκασμό. Για τα χειρόγραφα με μελάνη σιδήρου, περιγράφεται στη βιβλιογραφία αναλυτικά και τεκμηριωμένα βελτιστοποιημένη υδατική μέθοδος επέμβασης, με πολύ καλά αποτελέσματα και ελάχιστο κίνδυνο για το υλικό. Επεμβάσεις που έχουν στόχο την αισθητική αποκατάσταση συνήθως δεν δικαιολογούνται για αρχειακό υλικό.

6.2. Μέθοδοι συντήρησης χαρτιού

Η συντήρηση χαρτιού περιλαμβάνει τα εξής κύρια στάδια :

- Προεργασία
- Απομόνωση του αντικειμένου
- Στεγνός καθαρισμός
- Απολύμανση
- Υγρός καθαρισμός
- Πλύσιμο με νερό
- Ένζυμα
- Λεύκανση
- Χημική σταθεροποίηση
- Αποξίνιση (υδατική, σε οργανικούς διαλύτες, σε αέρια φάση, μαζική αποξίνιση)
- Αποκατάσταση μηχανικών φθορών - Συμπλήρωση (με γιαπωνέζικο χαρτί, leafcasting)
- Στερέωση και ενίσχυση (lamination, εμποτισμός, paper splitting, μαζικές μέθοδοι)

6.2.1. Προεργασία

Στο πρώτο αυτό αρχικό στάδιο γίνεται εκτίμηση της φθοράς, μέτρηση του pH του χαρτιού (με ηλεκτρόδιο επαφής, μη καταστρεπτικά) και μερικές προκαταρτικές δοκιμές (σταθερότητα μελανιού, χρωμάτων, σφραγίδων στο νερό ή σε άλλους διαλύτες κ.λπ.) και αποφασίζεται η διαδικασία που θα ακολουθηθεί. Η φωτογραφική αποτύπωση και τεκμηρίωση είναι αρκετές φορές (όχι πάντα) απαραίτητη σε αυτό το στάδιο για την καταγραφή της πορείας συντήρησης που ακολουθήθηκε

6.2.2. Στεγνός καθαρισμός

Γίνεται με ένα σκληρό και φαρδύ πινέλο και αφαιρεί τη σκόνη και τα ξένα σώματα. Με ένα χειρουργικό νυστέρι και μια λαβίδα μπορούν να αποκολληθούν τυχόν κολλημένα αντικείμενα. Με μια λευκή γόμα σβησίματος μπορούν να καθαριστούν πιο επίμονοι λεκέδες. Μερικά από τα ίχνη που μπορεί να φέρει ένα έγγραφο ή βιβλίο (π.χ. δακτυλικά αποτυπώματα, σταγόνες κεριού) πιθανόν να είναι σημαντικά ιστορικά στοιχεία, γι' αυτό χρειάζεται περίσκεψη κατά τους καθαρισμούς ώστε αυτά να μην καταστραφούν. Σε πολλά βιβλία οι δημοφιλέστερες σελίδες έχουν περισσότερα ίχνη χρήσης, τα οποία δεν πρέπει να καθαρίζονται ώστε το στοιχείο αυτό να διατηρηθεί.

6.2.3. Απολύμανση

Με μία από τις μεθόδους που παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 5. Συνιστάται η μέθοδος με οξείδιο του αιθυλενίου (T-Gas).

6.2.4. Υγρός καθαρισμός

Η απλή εμφύσηση στο νερό αφαιρεί υδατοδιαλυτές έγχρωμες ουσίες που μπορεί να προέρχονται από μεταβολικές διεργασίες μικροοργανισμών, υδρόλυση ή/και οξείδωση των συστατικών του χαρτιού, προκαλώντας έτσι καθαρισμό αλλά και χημική σταθεροποίηση. Προτιμάται χλιαρό, καθαρό, πόσιμο νερό χωρίς χλώριο και ιόντα μετάλλων μετάπτωσης ή εμφιαλωμένο - η υψηλή τιμή σκληρότητας που προέρχεται από άλατα Ca και Mg είναι επιθυμητή - έναντι του αποσταγμένου ή απιονισμένου. Για να διευκολυνθεί η διαβροχή του χαρτιού από το νερό (ιδιαίτερα αν έχει προσβληθεί από μύκητες, που παράγουν υδρόφοβα μεταβολικά προϊόντα ή αν έχει υποστεί υδροφοβίωση), συνιστάται ο ψεκασμός του φύλλου με διάλυμα αιθανόλης ή ισοπροπανόλης σε νερό πριν το λουτρό (30 - 50 % αλκοόλη).

Συνήθως επαρκούν 3 ή 4 ανανεώσεις του νερού κάθε 5-10 λεπτά με συνολικό χρόνο λουτρού τα 40-60 λεπτά. Η διαδικασία του πλούσιματος μπορεί γενικά να παραταθεί για πολλές ώρες, εφόσον δεν υπάρχουν ορατές αλλαγές (π.χ. σε μελάνια), αλλά καλό είναι να διακόπτεται όταν το νερό πάψει να χρωματίζεται κίτρινο. Τοπικό υγρό καθαρίσμα μπορεί να εφαρμοστεί σε τραπέζι κενού.

Πριν εφαρμοστεί υγρή διεργασία, πρέπει να ελεγχθεί αν τα μελάνια και τα χρώματα είναι διαλυτά στο νερό ή στον οργανικό διαλύτη που θα χρησιμοποιηθεί, γιατί θα αλλοιωθούν. Αν υπάρχουν υδατοδιαλυτά χρώματα ή μελάνια πρέπει να γίνει στερέωση - fixing - πριν το λουτρό. Το χαρτί, κατά τις υγρές διεργασίες πρέπει να υποστηρίζεται, ώστε να μην ασκούνται επάνω του τάσεις που θα προκαλέσουν μείωση της αντοχής του ή φθορές. Συνήθως, για υποστήριξη χρησιμοποιείται μη υφασμένος πολυεστέρας (HOLITEX). Το απλό πλούσιμο με νερό, εκτός από τον καθαρισμό του χαρτιού προκαλεί και μερική αποξίνιση, γιατί διαλύει το υδατοδιαλυτό μέρος των όξινων συστατικών (Hey, 1979; Linearny et al., 1990a,b; Σακελλαρίου κ.α., 2021).

6.2.5. Λεύκανση

Στις υγρές διεργασίες καθαρισμού συγκαταλέγεται και η λεύκανση. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές λεύκανσης αλλά όσες βασίζονται σε οξειδωτικά αντιδραστήρια τείνουν να εγκαταλειφθούν και η χρήση τους δεν συνιστάται γιατί προκαλούν εκτεταμένη οξείδωση και καταστροφή στο χαρτί. Οι σύγχρονες τάσεις υπαγορεύουν την αποφυγή της λεύκανσης αυστηρά.

6.2.6. Χημική Σταθεροποίηση - Αποξίνιση

Η αποξίνιση είναι η κύρια μέθοδος χημικής σταθεροποίησης του χαρτιού. Αποτελεί ίσως το σημαντικότερο στάδιο στη συντήρηση χαρτιού, όσον αφορά τις μακροχρόνιες προοπτικές διατήρησής του. Από πολύ νωρίς αναγνωρίστηκε η αρνητική επίδραση της αυξημένης οξύτητας στη διάρκεια ζωής του χαρτιού. Σκοπός της αποξίνισης είναι όχι

μόνο η εξουδετέρωση της οξύτητας του χαρτιού, αλλά και η απόθεση μιας ουσίας που θα μπορούσε να εξουδετερώσει την οξύτητα που μπορεί να εμφανιστεί στο μέλλον (αλκαλικό απόθεμα, alkaline reserve). Η επάρκεια του αλκαλικού αποθέματος θεωρείται σημαντικό κριτήριο επιτυχίας μιας μεθόδου αποξίνισης. Το τελικό pH του χαρτιού πρέπει να είναι στην ουδέτερη ή ελαφρά αλκαλική περιοχή (7-9,5). Μεγαλύτερες τιμές pH ευνοούν άλλες πορείες υποβάθμισης, όπως την αλκαλική υδρόλυση και την αυτοοξειδωση (Linearny et al., 1988,1990).

6.2.7. Γενικές Προδιαγραφές Μεθόδων Αποξίνισης

Η ιδανική μέθοδος αποξίνισης πρέπει να εξασφαλίζει :

- Πλήρη απομάκρυνση του διαλυτού όξινου περιεχομένου
- Πλήρη εξουδετέρωση της παραμένουσας οξύτητας
- Απομάκρυνση όσο το δυνατόν περισσότερων προϊόντων της εξουδετέρωσης
- Απόθεση μιας χημικής ουσίας στο χαρτί που μπορεί να ανεβάσει το pH του στην περιοχή 8-9 (alkali reserve) και να το κρατήσει στην αλκαλική περιοχή για μεγάλο χρονικό διάστημα
- Ομοιόμορφη απόθεση του παράγοντα αποξίνισης, ακόμα και στο εσωτερικό ολόκληρου βιβλίου, αν πρόκειται για μέθοδο μαζικής αποξίνισης
- Η διαδικασία αποξίνισης (κυρίως ο διαλύτης) δεν πρέπει να έχει παρενέργειες πάνω στα υλικά που εφαρμόζεται (χαρτί, δέρμα, μελάνι, χρωστικές κ.λπ.) και πρέπει αποδεδειγμένα να μην επηρεάζει αρνητικά τη διαδικασία της γήρανσής τους.
- Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πρέπει να μην είναι τοξικά για το προσωπικό και τους χρήστες και να είναι φιλικά προς το περιβάλλον.
- Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας δεν πρέπει να εφαρμόζονται ακραίες συνθήκες.

6.2.8. Αποξίνιση με υδατικά διαλύματα

Όπως αναφέρθηκε, μερική αποξίνιση πραγματοποιείται με απλό πλύσιμο με νερό για 1 έως 2 ώρες, λόγω της απομάκρυνσης των όξινων υδατοδιαλυτών συστατικών. Για το λόγο αυτό, αλλά και γιατί η διόγκωση του χαρτιού που επιτυγχάνεται με τη διαβροχή του επιτρέπει καλύτερη εισχώρηση του παράγοντα αποξίνισης, το στάδιο της πρόπλυσης θεωρείται απαραίτητο πριν την κυρίως αποξίνιση.

Έτσι, το αλκαλικό απόθεμα είναι περισσότερο, εφόσον προηγηθεί πρόπλυση. Η συνήθης πρακτική είναι να προστίθεται στο τελευταίο λουτρό πλύσης ποσότητα του

παράγοντα αποξίνισης, που θα εξουδετερώσει και τις όξινες ομάδες που έχουν σχηματιστεί στα μόρια της κυτταρίνης από υδρόλυση ή οξείδωση αλλά και άλλες όξινες αδιάλυτες ουσίες (μη υδατοδιαλυτό όξινο περιεχόμενο του χαρτιού) .

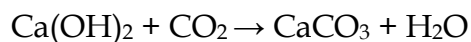
Μέρος του παράγοντα αποξίνισης θα παραμείνει στο χαρτί και θα δημιουργήσει το αλκαλικό απόθεμα (Hey, 1979; Linearny et al., 1988,1990).

Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται σήμερα και προτείνονται (Hey, 1979, Linearny et al., 1990 ; Mavrantonis et al., 2022):

- **Υδροξείδιο του Ασβεστίου Ca(OH)₂:**

Είναι η ευκολότερη, φθηνότερη και η πιο διαδεδομένη μέθοδος. Επιπλέον, έχει ίσως και τα καλύτερα αποτελέσματα (Mavrantonis et al., 2023). Μειονέκτημα της αποτελεί το υψηλό pH του λουτρού πλύσης (περίπου 12) που μπορεί να προκαλέσει χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα) σε χαρτιά που περιέχουν λιγνίνη και να αλλοιώσει το χρώμα της μελάνης σιδήρου (από μαύρο σε καφέ). Το πλύσιμο και η αποξίνιση του χαρτιού με υδροξείδιο του ασβεστίου θεωρείται μέθοδος καλύτερη από αυτή με Mg(HCO₃)₂.

Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία φτιάχνεται υδατικό διάλυμα Ca(OH)₂ 4% κ.β και το αιώρημα παραμένει ώστε να κατακαθίσει το αδιάλυτο (διαλυτότητα Ca(OH)₂: 1,63g/l). Το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως είναι αλλά συνήθως αραιώνεται 1:1 με νερό (περίπου 0,8g/l ή 0,01 M) ώστε να καθυστερήσει η δημιουργία ιζήματος CaCO₃ από απορρόφηση CO₂ της ατμόσφαιρας. Συνιστάται λουτρό μισής ώρας. Το υδροξείδιο του ασβεστίου που παραμένει στο χαρτί μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο, αντιδρώντας με το διοξείδιο του άνθρακα της ατμόσφαιρας:



Το παραγόμενο ανθρακικό ασβέστιο αποτελεί το αλκαλικό απόθεμα που μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα όπως φαίνεται από την αντίδραση:



- **Όξινο Ανθρακικό Μαγνήσιο Mg(HCO₃)₂:**

Αποτελεί την δεύτερη πιο διαδεδομένη μέθοδο. Δίνει πολύ καλά αποτελέσματα μηχανικών αντοχών μετά από υγρή τεχνητή γήρανση αλλά όχι τόσο καλά μετά από ξηρή τεχνητή γήρανση (Bansa, 1998; Hey, 1979).

Σαν μειονεκτήματα της μεθόδου αναφέρονται η χρωματική αλλαγή (κιτρίνισμα εντονότερο από την προηγούμενη μέθοδο) ειδικά των χαρτιών που περιέχουν λιγνίνη, η αλλοίωση του χρώματος της μελάνης σιδήρου και η αίσθηση ότι το χαρτί αποκτά μετά την αποξίνιση "σκοτισμένη" υφή (gritting effect) λόγω της απόθεσης του παράγοντα αποξίνισης (Bansa,1998).

Η απλούστερη και ασφαλέστερη μέθοδος προετοιμασίας περιγράφεται από την Hey (1979): προστίθεται ποσότητα 1,5 - 8,8g υδροξειδίου του μαγνησίου ανά λίτρο νερού

και κατόπιν διαβιβάζεται διοξείδιο του άνθρακα μέχρι την πλήρη διάλυση του ιζήματος. Η τελική συγκέντρωση σε $Mg(HCO_3)_2$ καθορίζεται από την αρχική προσθήκη $Mg(OH)_2$. Για να επιτευχθεί η προτεινόμενη συγκέντρωση 0,04 M, απαιτούνται 2,33g $Mg(OH)_2$ /l διαλύματος.

Το όξινο ανθρακικό μαγνήσιο που παραμένει στο χαρτί μετατρέπεται σε ανθρακικό μαγνήσιο ή σύμφωνα με κάποιους ερευνητές σε οξείδιο του μαγνησίου, το οποίο αποτελεί και το αλκαλικό απόθεμα. Το ανθρακικό μαγνήσιο ή το οξείδιο του μαγνησίου μπορούν να αντιδράσουν με οξέα και να τα εξουδετερώσουν (Bansa, 1998).



- **Όξινο Ανθρακικό Ασβέστιο $Ca(HCO_3)_2$:**

Η μέθοδος δίνει καλά αποτελέσματα, δεν συνιστάται γιατί προκαλεί κιτρίνισμα του χαρτιού αμέσως μετά την αποξίνιση και παράγει το χαμηλότερο pH από τις άλλες μεθόδους.

- **Μίγμα Όξινου Ανθρακικού Μαγνησίου και Όξινου Ανθρακικού Ασβεστίου (5/1).**

6.2.9. Μέθοδοι Μαζικής Αποξίνισης

Οι μέθοδοι μαζικής αποξίνισης έχουν κύριο σκοπό να διασώσουν από την καταστροφή που προκαλείται από την όξινη υδρόλυση το μεγαλύτερο μέρος του υλικού βιβλιοθηκών και αρχείων, το υλικό που παράχθηκε μεταξύ 1850μ.Χ και 1970μ.Χ. Οι μέθοδοι αυτές με τη χρήση εξελιγμένων μηχανολογικών εγκαταστάσεων μπορούν να αποξινώσουν πολύ μεγάλο αριθμό βιβλίων (της τάξης των 100.000 τόμων ανά έτος) με μικρό κόστος.

Η φιλοσοφία και η εξέλιξη των μαζικών μεθόδων αποξίνισης έχουν και οι εξής κύριες μέθοδοι μαζικής αποξίνισης οι οποίες με μια μόνο εξαίρεση βασίζονται σε οργανικούς (μη υδατικούς) διαλύτες ή λειτουργούν σε αέρια φάση (Smith, 1988; Porck, 1996; Fries-Markiewicz, 2020):

- **Μέθοδος Wei To**

Η μέθοδος αναπτύχθηκε από τον μηχανικό και βιβλιοθηκάριο R. D. Smith τη δεκαετία του 1980. Εφαρμόζεται στα Εθνικά Αρχεία του Καναδά. Το πρώτο στάδιο είναι η αφυδάτωση του υλικού σε 58°C για 26 - 36 ώρες. Η διαδικασία διαρκεί 25 - 50 λεπτά, ο παράγοντας αποξίνισης είναι το ανθρακικό μεθοξυ-μεθυλο-μαγνήσιο (methoxy

magnesium methyl carbonate) και για διαλύτης χρησιμοποιείται μεθανόλης και ενός χλωροφθοράνθρακα. Μετά το υλικό παραμένει σε θερμοκρασία δωματίου μέχρις ότου εξατμιστούν και τα τελευταία ίχνη του διαλύτη (Smith, 1988).

- **Μέθοδος Archival Aids** .

Εφαρμόζεται στο Κέντρο Συντήρησης της Εθνικής Βιβλιοθήκης της Γαλλίας . Το υλικό ξηραίνεται στους 60°C στον αέρα για 12 h και μετά σε κενό στην ίδια θερμοκρασία για 20 h. Η διαδικασία αποξίνισης διαρκεί 15 - 30 λεπτά. Αρχικά χρησιμοποιήθηκε σαν παράγοντας αποξίνισης μέθοξυ-αιθοξυ-μεθυλ-μαγνήσιο (methoxy-ethoxy methyl magnesium), το οποίο αργότερα αντικαταστάθηκε από ανθρακικό αιθοξυ-μαγνήσιο (ethoxy magnesium carbonate). Μετά την ανάκτηση του διαλύτη (freon 12) το υλικό αφήνεται να κλιματιστεί για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου (Valas, 1993).

- **Μέθοδος Bookkeeper** .

Εφαρμόζεται από την εταιρεία Preservation Technologies Inc. Το υλικό αφού παραμείνει σε κενό για 15 min υφίσταται αποξίνιση με οξείδιο του μαγνησίου για 10 λεπτά. Ο διαλύτης ανακτάται με ξήρανση σε κενό για 60 λεπτά (Porck, 1996).

- **Μέθοδος Akzo ή DEZ** .

Ο παράγοντας αποξίνισης είναι αέριο: ο διαιθυλικός ψευδάργυρος. Μετά 30 λεπτά - 32 ώρες ξήρανση η διαδικασία αποξίνισης γίνεται υπό ελαττωμένη πίεση σε 40 - 55°C για 8 - 16 ώρες. Το υλικό αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και κανονική πίεση για 12 - 22 ώρες. Η μέθοδος είναι πολύ αποτελεσματική για την προστασία αρχειακού υλικού, ειδικά σε συνθήκες αυξημένης ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Brandis, 1994).

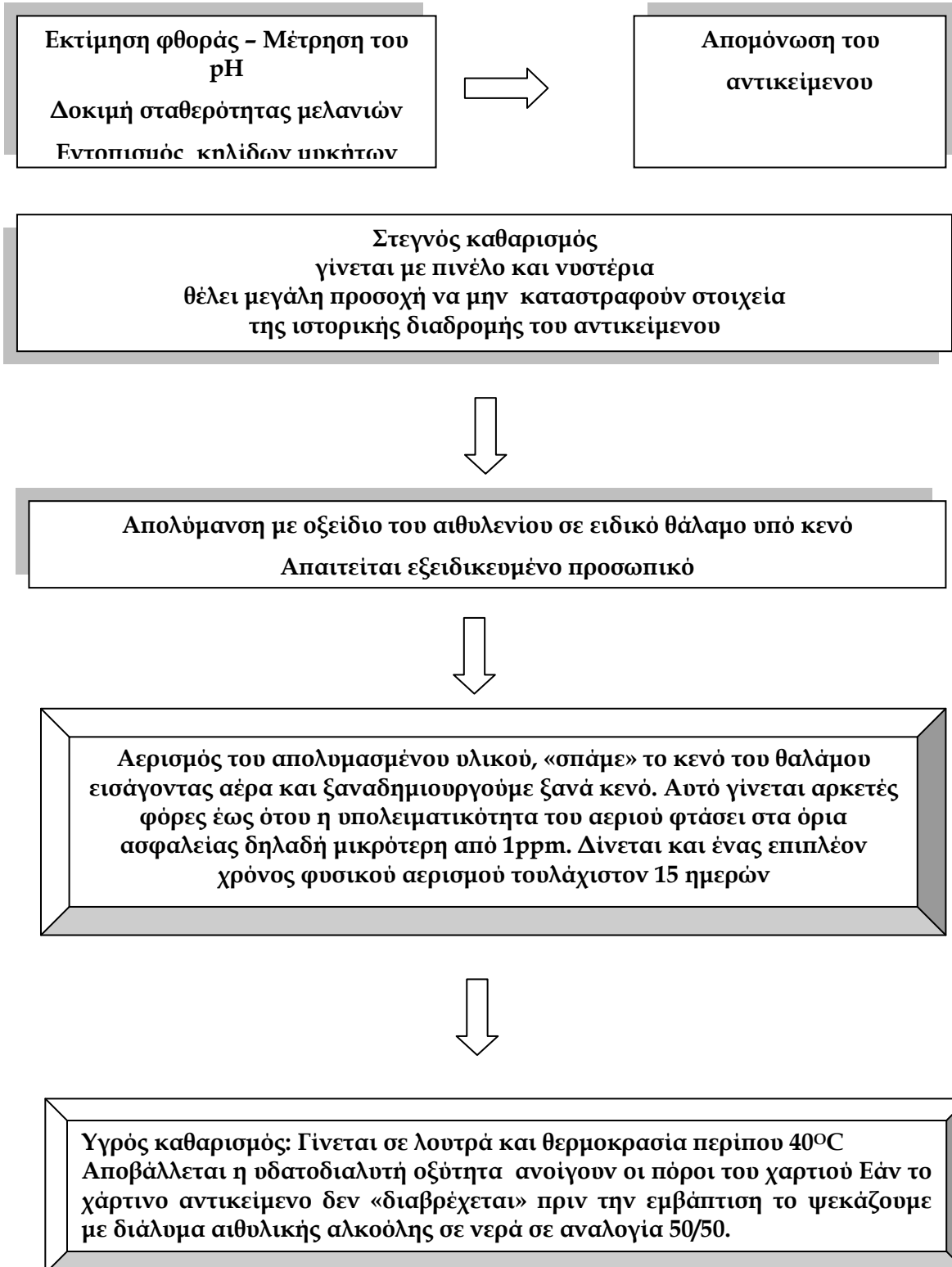
- **Μέθοδος του Ινστιτούτου Battelle** .

Εφαρμόζεται στην Deutsche Bibliothek. Αρχικά, η ξήρανση του υλικού (έως κάτω του 1% υγρασία) πραγματοποιούνταν σε θάλαμο κενού με τη βοήθεια μικροκυμάτων. Διάφορα προβλήματα όμως υποχρέωσαν την εταιρεία να χρησιμοποιήσει συμβατικές μεθόδους ξήρανσης.

Η ξήρανση κρατά για 2 ημέρες και η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 60°C. Ο εμποτισμός γίνεται με διπλά αλκοξείδια του Mg και του Ti [Ti(OR)₄.Mg(OR)₂] και για διαλύτης χρησιμοποιείται εξαμεθυλδισιλοξάνιο (HMDO). Ακολουθεί ξήρανση υπό κενό και μετά κλιματισμός του υλικού για 3 εβδομάδες (Liers et al., 1995, Wedinger, 1991) Καμία από τις παραπάνω μεθόδους δεν είναι απόλυτα αποτελεσματική για όλους τους τύπους του υλικού. Κάποιες από τις μεθόδους αυτές προκαλούν προβλήματα όπως άμεση ελάττωση των μηχανικών αντοχών σε μέρος του υλικού, τρέξιμο μελανιών, παραμόρφωση υλικού.

6.3.ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΑΠΟ ΧΑΡΤΙ

Παρακάτω παρατίθεται ένα διάγραμμα ροής των εργασιών που καλό είναι να ακολουθείται κατά την επεξεργασία αρχειακού υλικού.

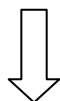




Χημική επεξεργασία: γίνεται σε λουτρό με διάλυμα 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Η διάρκεια παραμονής στο διάλυμα είναι περίπου 15 λεπτά



Στέγνωμα σε στεγνωτήρια με τη βοήθεια μόνο ανεμιστήρα
Δημιουργείται αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 σύμφωνα με την αντίδραση
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Η αντίδραση εξουδετέρωσης των οξέων ενδεικτικά είναι:
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Το αργό στέγνωμα βοηθά στην καλύτερη δημιουργία CaCO_3



Έλεγχος της αποτελεσματικότητας των εφαρμοζόμενων μεθόδων με:

- Καλλιέργειες για την ανάπτυξη ή μη μυκήτων
- Μέτρηση PH
- Έλεγχο για την κατανομή του CaCO_3 , τη μεταβολή του %Ca, του ποσοστού % των κρυσταλλικών περιοχών, τα ποσοστά των οξειδωμένων ειδών της κυτταρίνης με SEM-EDS, XRD, FTIR, XPS.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 . ΤΟ ΑΡΧΕΙΟΣΤΑΣΙΟ ΚΑΙ ΟΙ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗΣ

7.1. Το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ

Τα δείγματα προέρχονται από το Ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ. Μετά τις πλημμύρες του 1994 το αρχειακό υλικό βγήκε από τα λασιπόνερα, καθαρίστηκε, στεγνώθηκε, απολυμάνθηκε, δρομολογήθηκε η διαδικασία της ουσιαστικής πλέον συντήρησης και αποκατάστασης του, ψηφιοποίησης και αξιοποίησης του.



Εικόνα 7.1. Οκτώβρης 1994. Αρχειακό υλικό του ΚΚΕ μετά την πλημμύρα
Φώτο : Ριζοσπάστης



Εικόνα 7.2. Οκτώβρης 1994. Αρχειακό υλικό του ΚΚΕ μετά την πλημμύρα

Η μεγάλη δυσκολία που υπήρξε από τις πρώτες μέρες ήταν το ότι υπήρχε από την μια ο τεράστιος όγκος του υλικού που έπρεπε να διασωθεί, η μάχη με τον χρόνο και τους μύκητες, προκειμένου να μην χαθεί ούτε μια σελίδα και από την άλλη η μεγάλη απειρία που υπήρχε στην αντιμετώπιση τέτοιου μεγέθους καταστροφών:

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν με βάση και την βιβλιογραφία (Williams, 1981; Barrow, 1974; Valenntin,1986) ήταν:

- Τοποθέτηση του «λασποπνιγμένου» υλικού σε ψυγεία με χαμηλή θερμοκρασία για να σταματήσει η ανάπτυξη της μούχλας που είχε τρομερή ταχύτητα ανάπτυξης.
- Σταδιακό καθάρισμα του υλικού από τις λάσπες (και όχι μόνο).
- Στέγνωμα του υλικού.
- Απολύμανση- αποστείρωση σε ειδικούς θαλάμους 25m³
- Διαμόρφωση χώρου με συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία και τοποθέτηση εκεί του στεγνού υλικού.
- Χημική επεξεργασία (Αποξίνιση - ουδετεροποίηση).

- Εργασίες στερεοποίησης και αποκατάστασης με χρήση Ιαπωνικών χαρτιών συντήρησης.
- Τοποθέτηση του υλικού σε φακέλους και κουτιά με αντιόξινη - αντιμυκητιακή προστασία και ειδικές συνθήκες περιβάλλοντος.
- Μηχανοργάνωση και ηλεκτρονική αποθήκευση.



Εικόνα 7.3. Στέγνωμα του αρχαιακού υλικού με διηθητικά χαρτιά μετά την πλημμύρα του 1994.

Οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα.

Αυτό φαίνεται και από τους θερμοδρογράφους (εικόνα 7.4) που καταγράφουν τις τιμές σε 24ωρη βάση, 365 μέρες το χρόνο. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για την αειφορία του αρχαιακού υλικού διότι:

1. Το χάρτινο αρχαιακό υλικό στις συνθήκες αυτές αποκτά 3-5% υγρασία επί του βάρους του, ουσιαστικά δηλαδή μειώνονται στο ελάχιστο οι συγκρούσεις λόγω συστολής, αλλά και οι τάσεις στους ενδομοριακούς δεσμούς λόγω διαστολής, των μορίων της κυτταρίνης με αποτέλεσμα να έχουμε «μοριακή» σταθερότητα συνολικά στην κυτταρινική αλυσίδα.
2. Η ανάπτυξη μυκήτων δεν ευνοείται στις συνθήκες αυτές.
3. Μηδενίζεται η δραστηριότητα των εντόμων (και σε συνδυασμό με τη χρήση εντομοκτόνων).
4. Το αλκαλικό απόθεμα που δημιουργώ με την χημική επεξεργασία του χαρτιού, ουσιαστικά δεν χρειάζεται να ενεργοποιηθεί προκειμένου να εξουδετερώσει εξωγενείς αέριους ρύπους. Δηλαδή, για το αλκαλικό απόθεμα αυξάνεται η διάρκεια ζωής και για το pH του χαρτιού εξασφαλίζεται η σταθερότητα.

5. Οι αντιόξινοι φάκελοι και τα αντιόξινα κουτιά δεν χρησιμοποιούν το αλκαλικό τους απόθεμα.
6. Το φως δεν επιδρά ουσιαστικά στην αλλοίωση των φυσικοχημικών αλλά και αισθητικών χαρακτηριστικών του χαρτιού.

Οι συνθήκες συντήρησης του χώρου του αρχείου έχουν τη μεγαλύτερη σημασία για την εξασφάλιση της μεγαλύτερης αειφορίας του χαρτιού, για αυτό και πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία σε αυτές (Roberson, 1989; Μογορούλου et al., 2001; Buchmann, 1997). Στις εικόνες 7.4Α και Β παρουσιάζονται μετρήσεις από τη καταγραφή θερμοδρογράφου. Η σταθερότητα των μετρήσεων (ευθεία γραμμή) που παρουσιάζονται είναι εμφανής.

Ένας σημαντικός παράγοντας που επιταχύνει (επιδεινώνει) τη διάβρωση του χαρτιού σε βιβλιοθήκες και αρχεία είναι το φως. Οδηγεί στην αποδυναμωση και ευθραυστότητα των ινών κυτταρίνης και χαρτιού και προκαλεί εξασθένιση στο χρώμα και την εμφάνιση των εγγράφων, φωτογραφιών και έργων τέχνης. Κάθε έκθεση στο φως, ακόμα και για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, είναι επιζήμια, και η ζημιά είναι μη αναστρέψιμη και αθροιστική. Παρά το γεγονός ότι όλα τα μήκη κύματος του φωτός είναι επιζήμια, η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) είναι ιδιαίτερα επιβλαβής για βιβλιοθήκη και αρχεία, λόγω του υψηλού επιπέδου της ενέργειας που περιέχει. Το κανονικό όριο για την υπεριώδη ακτινοβολία είναι $75 \mu\text{W}/1$ (Havermans, 1997; Desai, 1968; Jeon, 1990; Stillings et al., 1984).

Οι λαμπτήρες φθορισμού είναι από τις πιο βλαβερές πηγές του φωτός, λόγω των υψηλών ποσών της υπεριώδους ενέργειας που εκπέμπουν. Επειδή η συνολική ζημιά είναι συνάρτηση τόσο της έντασης όσο και της διάρκειας της έκθεσης, ο φωτισμός θα πρέπει να διατηρείται όσο το δυνατόν χαμηλότερα. Ιδανικά υλικά θα πρέπει να εκτίθεται στο φως μόνο κατά τη χρήση τους. Στο αρχείο του ΚΚΕ δεν υπάρχει μόνιμη έκθεση των υλικών σε πηγές φωτός, ο αρχειακός χώρος παραμένει διαρκώς σκοτεινός. Οι ρύποι συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην επιδείνωση της κατάστασης των βιβλιοθηκών και των αρχείων. Οι δύο κύριοι τύποι των ρύπων είναι τα αέρια και τα σωματίδια (Mavrantonis et al., 2022; Μουτσάτσου, 1998; Barrow, 1959).

- Αέριοι ρύποι

Κυρίως το διοξείδιο του θείου, οξείδια του αζώτου, υπεροξείδια, και το όζον καταλύουν επιβλαβείς χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό των οξέων στα υλικά. Ο έλεγχος της ποιότητας του αέρα είναι δύσκολη και περίπλοκη διαδικασία και εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Πολλά πρότυπα για την ποιότητα του αέρα έχουν προταθεί. Ωστόσο, η εμπειρία που έχει αποκτηθεί μας δίνει σήμερα τη δυνατότητα ελεγχόμενα να βελτιώνουμε την ποιότητα του αέρα που υπάρχει σε ένα αρχείο (Smedemark, 2020).



(A)

(B)

Εικόνα 7.4. Α) Καταγραφή θερμοκρασίας υπό κανονικές συνθήκες
 Β) Καταγραφή υγρασίας σε συνθήκες μη επαρκούς λειτουργίας του κλιματιστικού συστήματος (αρχειοστάσιο ΚΚΕ).

Οι αέριοι ρύποι μπορούν να κατακρατηθούν με χημικά φίλτρα συνήθως ενεργού άνθρακα. Τα σωματίδια μπορούν να φιλτράρονται με τα συνήθη φίλτρα ανάλογων διαστάσεων. Ο αφυγραντήρας που υπάρχει στο σύστημα ρυθμίζει την υγρασία, τη θερμοκρασία και την ποιότητα του αέρα. Επίσης διαθέτει τέτοιου είδους μηχανισμό που βελτιώνει, σε πολύ μεγάλο βαθμό την ποιότητα του αέρα του αρχειακού χώρου. Ηλεκτροστατικά φίλτρα δεν χρησιμοποιούνται επειδή παράγουν όζον. Κατά τον αερισμό του αρχείου πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις κλιματολογικές συνθήκες και τους αέριους ρύπους που επικρατούν εξωτερικά. Δεν θα ήταν και η καλύτερη ποιότητα του αέρα για αερισμό του αρχείου μία μέρα βροχερή με μεγάλη κυκλοφοριακή κίνηση στον εξωτερικό περιβάλλοντα χώρο του αρχείου(Smedemark, 2020).

7.2.Κλιματικός έλεγχος - συνθήκες φύλαξης

7.2.1. Σχετική υγρασία - βασικές έννοιες

Απόλυτη υγρασία (AY): η ποσότητα υδρατμών που περιέχεται σε ένα κυβικό μέτρο αέρα. Εκφράζεται σε γραμμάρια νερού ανά κυβικό μέτρο αέρα (g/m^3).

Υγρασία κορεσμού (ΥΚ): η μέγιστη ποσότητα υδρατμών που μπορεί να περιέχει ένα κυβικό μέτρο αέρα σε κάποια θερμοκρασία. Εκφράζεται σε γραμμάρια νερού ανά κυβικό μέτρο αέρα (g/m³) και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η σχετική υγρασία (RH: Relative Humidity) εκφρασμένη επί τοις εκατό (%) μπορεί να υπολογιστεί από τον παρακάτω τύπο:

$$RH\% = \frac{\text{απόλυτη υγρασία}}{\text{υγρασία κορεσμού}} \cdot 100$$

Η σχετική και όχι η απόλυτη υγρασία καθορίζει την ποσότητα νερού που απορροφούν από την ατμόσφαιρα τα υγροσκοπικά υλικά, όπως το χαρτί. Η σχετική υγρασία εξαρτάται από τη θερμοκρασία: σε κλειστό χώρο (εφόσον δεν αλλάξει η ποσότητα των υδρατμών που περιέχονται σε αυτόν, δηλ. η απόλυτη υγρασία), ελάττωση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της σχετικής υγρασίας. Αν η θερμοκρασία πέσει κάτω από μια τιμή (σημείο δρόσου, dew point), στο κλειστό δοχείο συμβαίνει υγροποίηση.

Η θερμοκρασία δρόσου εξαρτάται από την απόλυτη υγρασία μέσα στο δοχείο. Όσο μεγαλύτερη είναι η απόλυτη υγρασία μέσα στο δοχείο (δηλαδή η ποσότητα υδρατμών) τόσο υψηλότερο είναι και το σημείο δρόσου. Εξάρτηση της ταχύτητας γήρανσης από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας είναι παράγοντας μέγιστης σημασίας στη διατήρηση αρχειακών ή βιβλιακών συλλογών. Όλοι οι εμπλεκόμενοι στον χώρο των αρχείων και των βιβλιοθηκών γνωρίζουν ότι ο έλεγχος των κλιματικών συνθηκών των χώρων φύλαξης αρχειακού υλικού και βιβλίων είναι απαραίτητος. Αν όμως κρίνει κανείς από τους τρόπους που πολλά αρχεία και βιβλιοθήκες έχουν χρησιμοποιήσει για να ελέγξουν τις συνθήκες των χώρων φύλαξης, φαίνεται ότι δεν έχουν γίνει κατανοητοί οι λόγοι λήψης των σχετικών μέτρων.

Είναι γεγονός ότι η εγκατάσταση, συντήρηση και λειτουργία επί 24ωρης βάσης ενός κλιματιστικού συστήματος είναι δαπανηρή και ίσως απαγορευτική. Από την άλλη μεριά, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ότι αποτελεί την κύρια μακροπρόθεσμη λύση, που θα επηρεάσει θετικά το σύνολο των συλλογών ενός ιδρύματος, παρατείνοντας σημαντικά τον χρόνο ζωής τους.

Ο έλεγχος των κλιματικών συνθηκών των χώρων φύλαξης έχει διπλό σκοπό: Αφενός τη δημιουργία συνθηκών που δεν ευνοούν την ανάπτυξη βιολογικών κινδύνων (μυκήτων, βακτηριδίων, εντόμων και τρωκτικών) και αφετέρου τη διατήρησή τους σε επίπεδα που επιβραδύνουν τις χημικές αντιδράσεις που αναπόφευκτα συμβαίνουν και ευθύνονται για τη «φυσική» γήρανση των υλικών (Verticchio et al., 2021, 2022; Smedemark, 2020).

Ο κλιματικός έλεγχος είναι η βασική μέθοδος προφύλαξης κατά των βιολογικών παραγόντων, κυρίως των μυκήτων, που αποτελούν ίσως τον μεγαλύτερο κίνδυνο

(Smith, 1986; Nitterus, 2000; Pasguarella et al., 2020). Κατά το παρελθόν, επικρατούσε η αντίληψη ότι η απολύμανση του προσβεβλημένου υλικού με δραστικά μυκητοκτόνα έλυνε το πρόβλημα. Σήμερα γνωρίζουμε ότι η απολύμανση, εκτός των κινδύνων που εγκυμονεί για το προσωπικό και τους χρήστες λόγω υψηλής τοξικότητας των χρησιμοποιούμενων χημικών, κάνει το υλικό πιο ευάλωτο σε μελλοντικές μολύνσεις (Valentin, 1986).

Γνωρίζουμε επίσης ότι σπόρια μυκήτων και βακτηρίδια υπάρχουν σε αφθονία στον αέρα και στα ρούχα του προσωπικού και των χρηστών που έρχονται σε επαφή με το υλικό. Έτσι, η επαναμόλυνση του υλικού είναι περισσότερο από βέβαιη. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, κυρίως η σχετική υγρασία και δευτερευόντως η θερμοκρασία, καθορίζουν την ποσότητα του περιεχόμενου νερού του χαρτιού. Αν αυτές ανεβάσουν το περιεχόμενο νερό του χαρτιού σε τιμές που ευνοούν την ανάπτυξη των σπορίων των μυκήτων, εντός μερικών ημερών θα επακολουθήσει η εκρηκτική ανάπτυξη μούχλας.

Μια μικρή αύξηση της σχετικής υγρασίας μπορεί να αυξήσει το περιεχόμενο νερό του χαρτιού Whatman, καθιστώντας το ευάλωτο σε ανάπτυξη μυκήτων (Valentin et al., 1998). Η μόνη αποτελεσματική άμυνα είναι η ρύθμιση της σχετικής υγρασίας κάτω του 55-60% και της θερμοκρασίας κάτω των 20-23°C.

Η φυσική γήρανση του χαρτιού αλλά και των άλλων υλικών, που συνυπάρχουν σε αρχειακό υλικό και βιβλία, οφείλεται, όπως έχουμε δει στα σχετικά κεφάλαια παραπάνω, σε χημικές αντιδράσεις οι οποίες συμβαίνουν με πολύ αργούς ρυθμούς σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (υδρόλυση, οξειδωση κ.λπ.). Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό ότι οι αντιδράσεις αυτές συμβαίνουν αναπόφευκτα και ότι οι ταχύτητές τους εξαρτώνται μεταξύ των άλλων από τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία (Es-Sabbeur, 2023).

Στον πίνακα 7.1 φαίνεται η επίδραση των μεταβολών της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας στην ταχύτητα της γήρανσης του χαρτιού. Πρέπει να πούμε ότι η ταχύτητα της γήρανσης στους 20°C και 50% σχετική υγρασία τέθηκε ίση με το 1 και με βάση αυτή την παραδοχή υπολογίστηκαν οι σχετικές ταχύτητες στις άλλες συνθήκες. Όπως φαίνεται από τον πίνακα αυτόν, αύξηση της θερμοκρασίας από τους 20 στους 25 βαθμούς υπό σταθερή σχετική υγρασία 50%, επιταχύνει τη γήρανση κατά 1,8 φορές.

Με ταυτόχρονη αύξηση της σχετικής υγρασίας στο 75%, η γήρανση επιταχύνεται κατά 2,6 φορές, ενώ η επιπλέον αύξηση και της θερμοκρασίας στους 30 βαθμούς, επιταχύνει τη γήρανση κατά 4,5 φορές. Με απλά μαθηματικά μπορεί να υπολογιστεί ότι υλικό που σε συνθήκες 50% RH και 20°C θα μπορούσε να ζήσει 200 χρόνια, σε συνθήκες 75% RH και 30°C θα ζήσει λιγότερο από 50 χρόνια. Φαίνεται έτσι παραστατικά το τεράστιο όφελος που προκύπτει από τη διατήρηση σωστών κλιματικών συνθηκών. Ο προσεκτικός αναγνώστης θα μπορούσε να παρατηρήσει ότι η ελάττωση της θερμοκρασίας ελαττώνει περαιτέρω την ταχύτητα της γήρανσης. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, έχει προταθεί η χρήση της βαθιάς ψύξης (θερμοκρασίες χαμηλότερες των 0°C) για τη διατήρηση πολύτιμων αντικειμένων, γιατί έτσι πρακτικά ελαχιστοποιείται η

ταχύτητα γήρανσης. Γενικά, οι προτεινόμενες θερμοκρασίες φύλαξης κυμαίνονται από 14 έως $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$ (Wilson, 1995; Australian Standard AS 4390, 1996; Ogden, 1999b), ανάλογα με το πρότυπο και αποτελούν συμβιβασμό μεταξύ του βέλτιστου και του οικονομικά εφικτού. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι χαμηλότερες θερμοκρασίες θα ήταν σαφώς καλύτερες αλλά οικονομικά απαγορευτικές. Όσον αφορά τη σχετική υγρασία, προτείνονται τιμές από 55 έως και 30%. Κάτω από την τιμή αυτή, το ιστορικό χαρτί που βρίσκεται σε προχωρημένη κατάσταση φθοράς αλλά και άλλα υλικά χάνουν την ευκαμψία τους και γίνονται ψαθυρά.

Πίνακας 7.1. Σχετικές ταχύτητες γήρανσης ενός τύπου χαρτιού σε διάφορες θερμοκρασίες και σε σχετικές υγρασίες 50% και 75%. Ο υπολογισμός των σχετικών ταχυτήτων στηρίχθηκε στην παραδοχή ότι η ταχύτητα της γήρανσης διπλασιάζεται κάθε περίπου $6,3^{\circ}\text{C}$. Η τιμή αυτή έχει προκύψει από συγκριτική μελέτη διάφορων πειραμάτων τεχνητής γήρανσης του χαρτιού (Graminski et al., 1979; Wilson, 1995).

$\theta^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
RH = 50%	0,11	0,19	0,33	0,58	1,00	1,80	3,00	5,50	9,00	16,00	28,00
RH = 75%	0,16	0,29	0,50	0,86	1,50	2,60	4,50	8,00	14,00	24,00	41,00

Οι απότομες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας, όπως εκτεταμένα συζητήθηκε παραπάνω, μπορεί να είναι ακόμα πιο βλαπτικές από τις ακραίες τιμές τους (Wilson, 1995; Australian Standard AS 4390, 1996; Ogden, 1999b) (βλ. και Κεφ. 4, 3). Η αποβολή και πρόσληψη υγρασίας από τα υγροσκοπικά υλικά που φυλάσσονται σε αρχεία και βιβλιοθήκες μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές βλάβες (ζάρωμα του χαρτιού, απολεπισμό μελανιών, παραμόρφωση στα εξώφυλλα βιβλίων και ρηγμάτωση των επιστρώσεων των φωτογραφιών, απώλεια αντοχών).

Υποστηρίζεται ότι οι κυκλικές διακυμάνσεις της υγρασίας αυξάνουν την ταχύτητα της αποσύνθεσης του χαρτιού, πιθανόν γιατί προκαλούν χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων του χαρτιού, μεταβάλλοντας έτσι αναντίστρεπτα τις ιδιότητές του. Δεδομένου ότι το χαρτί έχει, λόγω της διαδικασίας ξήρανόσ του, εσωτερικές τάσεις (built-in stresses) (Fellers et al., 1989), τα διαφορετικά στοιχεία της δομής του εκτίθενται σε τάσεις κατά την απορρόφηση υγρασίας.

Κατά τη διόγκωσή του, οι τάσεις αυτές προκαλούν θραύση των αλυσίδων της κυτταρίνης και επιταχύνουν τη χημική της αποσύνθεση (Fellers et al., 1989). γήρανση του χαρτιού σε συνθήκες κυκλικής μεταβολής της υγρασίας γίνεται ταχύτερη (Shahani et al., 1989). Οι ιδανικές συνθήκες φύλαξης αποτελούν σήμερα θέμα διεθνούς συζήτησης, με τάση θέσπισης πιο αυστηρών συνθηκών. Αναφέρθηκε και παραπάνω ότι χαμηλότερη θερμοκρασία και σχετική υγρασία (υπάρχουν προτάσεις για θερμοκρασίες από 13°C έως 18°C και σχετική υγρασία που κυμαίνεται από 30-50%) συντελούν στη μακρόχρονη διατήρηση, αλλά πρέπει να ληφθούν υπόψη παράγοντες, όπως το κόστος διατήρησης τέτοιων συνθηκών, ο μηχανολογικός εξοπλισμός που απαιτείται, η πιθανή βλαπτική επίδραση στο κτίριο, οι τοπικές κλιματικές συνθήκες, η συνύπαρξη υλικών με άλλες απαιτήσεις βέλτιστης αποθήκευσης (δέρμα, περγαμηνή) κ.λπ.. Πρέπει να ληφθεί επίσης υπόψη η καταπόνηση του υλικού, όταν αυτό μεταφέρεται από τους χώρους

αποθήκευσης στα αναγνωστήρια, τα οποία έχουν άλλες συνθήκες (21- 23°C και 50-60%RH, συνθήκες άνετης διαμονής για το προσωπικό και τους επισκέπτες).

Για να αποφεύγεται η συμπύκνωση υδρατμών πάνω στο υλικό, απαραίτητος θεωρείται ο σταδιακός κλιματισμός του, κατά τις μετακινήσεις αυτές. Αν δεν μπορούν να επιτευχθούν οι βέλτιστες συνθήκες σε σταθερή βάση με τον υπάρχοντα εξοπλισμό, είναι καλύτερο να τεθούν ως στόχος λιγότερο αυστηρές συνθήκες, που να μπορούν να διατηρηθούν σταθερές. Οι προτεινόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας σε αρχαιακά ιδρύματα ή βιβλιοθήκες καθορίζονται από διάφορα διεθνή ή εθνικά πρότυπα και συνήθως κυμαίνονται για τη θερμοκρασία μεταξύ 14 και 21°C και για τη σχετική υγρασία μεταξύ 30-55% (Wilson, 1995; Australian Standard AS 4390, 1996; Den Teuling, 1996; Buchmann, 1998; Ogden, 1999b; BSI [British Standards Institution] BS 5454, 2000; ISO 11799, 2003; BSI [British Standards Institution] PD 5454, 2012; State Records Authority of New SouthWales, 2012) (πίνακας 7.2). Παράδειγμα της στροφής προς τη χρήση χαμηλών θερμοκρασιών για τη φύλαξη του υλικού αποτελεί το τελευταία κατασκευασμένο κτίριο της Εθνικής Βιβλιοθήκης της Νορβηγίας, στο οποίο οι αποθηκευτικοί χώροι φύλαξης βιβλίων και οπτικοακουστικού υλικού διατηρούνται στους 8°C (Reilly, 1998).

Πίνακας 7.2. Συνιστώμενη θερμοκρασία και σχετική υγρασία για τη φύλαξη παραδοσιακού αρχαιακού υλικού, από το ISO 11799 (2003).

Υλικό	Θερμοκρασία (°C)	Σχετική υγρασία (%)
Χαρτί	2-18 ± 1	30-50 ± 3
Δέρμα, περγαμνή	2-18 ± 1	50-60 ± 3

7.2.3. Κλιματισμός, θέρμανση, αφύγρανση, εξαερισμός, φώς

Υπάρχουν κλιματιστικά συστήματα (HVAC: heating, ventilating, and air conditioning) που μπορούν να καλύψουν όλες τις ανάγκες, ξεκινώντας από ένα απλό κλιματιστικό ενός δωματίου που μπορεί να ρυθμίζει τη θερμοκρασία και φτάνοντας σε κεντρικά συστήματα που φιλτράρουν, ψύχουν ή θερμαίνουν, υγραίνουν ή αφυγραίνουν και ανανεώνουν τον αέρα ολόκληρου του κτιρίου. Η επιλογή και εγκατάσταση του κατάλληλου κλιματιστικού συστήματος απαιτούν μελέτη από ειδικό μηχανολόγο που θα συνεκτιμήσει διάφορους παράγοντες, με βάση τις προδιαγραφές που περιγράφονται στα διεθνή πρότυπα. Πρόσθετα μέτρα πρέπει να λαμβάνονται για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. Το κτίριο πρέπει να συντηρείται σχολαστικά και ρωγμές που μπορεί να εμφανιστούν να σφραγίζονται αμέσως. Πόρτες και παράθυρα πρέπει να παραμένουν κλειστά, ώστε να παρεμποδίζεται η είσοδος μη κλιματισμένου αέρα και στους αποθηκευτικούς χώρους να σφραγίζονται ολοκληρωτικά. Ως προσωρινή λύση χαμηλού σχετικά κόστους, η υψηλή σχετική υγρασία μπορεί να ελεγχθεί με τη χρήση αφυγραντών.

Το ISO 11799 (2003) συνιστά για τους αποθηκευτικούς χώρους υλικά κατασκευής με υψηλή θερμοχωρητικότητα, ώστε να μην επιτρέπουν στη θερμοκρασία του χώρου να μεταβάλλεται γρήγορα. Συνιστά επίσης άριστη μόνωση, ώστε να ελαχιστοποιείται η εξάρτηση από ηλεκτρομηχανικά συστήματα (HVAC), που είναι ενεργοβόρα.

Τα κλιματιστικά συστήματα στηρίζονται σε αντλίες θερμότητας. Ανακυκλώνουν τον εσωτερικό αέρα, αφού τον αναμιξούν σε κατάλληλη αναλογία με φρέσκο εξωτερικό αέρα που έχουν προκλιματίσει στις επιθυμητές συνθήκες. Είναι υπεύθυνα για τη ρύθμιση των κλιματικών συνθηκών (θερμοκρασία, σχετική υγρασία), την αφύγρανση, τον εξαερισμό και την κυκλοφορία του αέρα. Η λειτουργία τους πρέπει να είναι συνεχής και να ρυθμίζεται μέσω ανάδρασης από συστήματα παρακολούθησης των συνθηκών, που υπάρχουν στους χώρους του κτιρίου. Αυτά τα συστήματα κλιματισμού περιλαμβάνουν μια κεντρική μονάδα που βρίσκεται εκτός του κτιρίου με την αντλία θερμότητας, και περιφερειακά σώματα με κύκλωμα νερού (fan coils) ή αεραγωγούς (κυκλοφορία αέρα) εντός του κτιρίου. Για αρχεία και βιβλιοθήκες, συνιστώνται συστήματα με fan-coils στα οποία κυκλοφορεί νερό⁵⁶ και παράλληλο σύστημα εξαερισμού. Χρησιμοποιούνται τόσο στην ψύξη όσο και στη θέρμανση με αναστροφή της λειτουργίας της αντλίας θερμότητας (επιτυγχάνεται με το πάτημα ενός κουμπιού) (McDowall, 2006).

Ένα κλιματιστικό σύστημα με σώματα τύπου fan-coil είναι σαν ένα σύστημα καλοριφέρ, το οποίο όμως εκτός από θέρμανση μπορεί να παρέχει και ψύξη. Το νερό θερμαίνεται (ή αντίστοιχα ψύχεται) στην εξωτερική μονάδα μέσω της αντλίας θερμότητας και μετά κυκλοφορεί στις σωληνώσεις και μεταφέρει τη θερμότητα (ή την ψύξη) στα σώματα. Τα σώματα (fan-coils) αποτελούνται από ένα σωλήνα με πολλές σπείρες και αναδιπλώσεις (coil=σπείρα, πηνίο, τυλίγω σπειροειδώς), μέσα στον οποίο κυκλοφορεί το νερό, και από έναν ανεμιστήρα (fan), ο οποίος τραβάει αέρα μέσα από το δωμάτιο και το φυσά ξανά πίσω σε αυτό, υποχρεώνοντάς τον να περάσει ανάμεσα από τις σπείρες του σωλήνα. Έτσι, ο αέρας θερμαίνεται (ή αντίστοιχα ψύχεται) και κυκλοφορεί στο δωμάτιο (εξαναγκασμένη κυκλοφορία). Ο αέρας αυτός δεν είναι εξωτερικός αέρας, αλλά ο αέρας του δωματίου που ανακυκλώνεται. Η εξωτερική μονάδα είναι μια αντλία θερμότητας, που λειτουργεί βάσει της ίδιας αρχής που λειτουργούν τα οικιακά κλιματιστικά ή τα ψυγεία. Η αντλία αυτή μπορεί και αντλεί θερμότητα από το περιβάλλον και έτσι θερμαίνει το νερό που κυκλοφορεί στις σωληνώσεις. Όταν λειτουργεί στην ψύξη, τότε αντλεί θερμότητα από το νερό των σωληνώσεων, με αποτέλεσμα να το ψύχει. Η λειτουργία ενός κλιματιστικού συστήματος στους χώρους μιας βιβλιοθήκης ή ενός αρχείου δεν είναι πάντως απαλλαγμένη από κινδύνους και προβλήματα. Υπάρχει πάντα κίνδυνος πλημύρας από το νερό που κυκλοφορεί στα fan-coils ή και από αυτό που παράγεται από συμπύκνωση υδρατμών. Η συμπύκνωση υδρατμών συμβαίνει όταν το σύστημα λειτουργεί στην ψύξη.

Ο θερμός και υγρός εσωτερικός αέρας έρχεται σε επαφή με τους κρύους σωλήνες, στους οποίους κυκλοφορεί το νερό χαμηλής θερμοκρασίας που πηγαινει στα fan-coils. Τότε, μέρος των υδρατμών συμπυκνώνεται πάνω στους σωλήνες αλλά και μέσα στο fan-coil. Το νερό, από τη συμπύκνωση μέσα στο κλιματιστικό, συγκεντρώνεται σε ένα δίσκο στο κάτω του μέρος και μεταφέρεται μέσω ειδικών σωληνώσεων στην αποχέτευση. Για

την ελαχιστοποίηση της συμπύκνωσης στους σωλήνες που μεταφέρουν το κρύο νερό στα fan-coils, χρησιμοποιείται ειδικός μονωτικός σωλήνας που τους περιβάλλει. Στα σημεία των συνδέσεων, λόγω φθοράς ή κακοτεχνίας, εκεί όπου οι σωλήνες είναι ακάλυπτοι και χωρίς μόνωση, συμβαίνει συμπύκνωση. Το νερό που παράγεται είναι λίγο και είτε στάζει σιγά-σιγά είτε τρέχει μέσα στον σωλήνα της μόνωσης, ο οποίος κάποια στιγμή σπάει ή ξεχειλίζει και τότε συμβαίνει μια μικροπλημύρα .

Αν ληφθεί υπόψη ότι οι σωλήνες αυτοί συχνά είναι στο ταβάνι μέσα στην ψευδοροφή, μια τέτοια μικροπλημύρα μπορεί να συμβεί χωρίς να γίνει αμέσως αντιληπτή. Έτσι, το νερό μπορεί να στάζει για μέρες πάνω σε βιβλία ή αρχαιακό υλικό.

Η χρήση κλιματιστικών συνδέεται επίσης με μερικές πολύ σοβαρές παθήσεις του αναπνευστικού, όπως η νόσος των λεγεωνάριων (θανατηφόρα πνευμονία). Για να ελαχιστοποιηθούν οι κίνδυνοι για την υγεία του προσωπικού και των χρηστών, συνιστάται τακτικός καθαρισμός των fan-coils και των φίλτρων. Η ταχύτητα της κίνησης του αέρα είναι επίσης μια σημαντική παράμετρος λειτουργίας ενός κλιματιστικού. Αν ο αέρας κινείται παντού, τότε ελαττώνεται η πιθανότητα ανάπτυξης μυκήτων. Χαμηλή εξωτερική θερμοκρασία, κακή μόνωση και ακίνητος εσωτερικός αέρας μπορούν να προκαλέσουν συμπύκνωση υδρατμών στους τοίχους (αν η θερμοκρασία στον χώρο πέσει κάτω από το σημείο δρόσου), με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μούχλας.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι η χρήση οικιακών κλιματιστικών μηχανημάτων δεν συνιστάται για τους χώρους αποθήκευσης βιβλίων και αρχαιακού υλικού, ακόμα και αν πρόκειται για μικρές συλλογές ή ακόμα και αν η λειτουργία τους είναι συνεχής. Τα οικιακά κλιματιστικά δεν παρέχουν ρύθμιση της σχετικής υγρασίας στο επιθυμητό επίπεδο και, όταν λειτουργούν στη ψύξη, κάνουν ταυτόχρονα και αφύγρανση ξεραίνοντας τον χώρο υπερβολικά.

Όταν φτάσουν στην επιθυμητή θερμοκρασία, σταματούν για ένα διάστημα τη λειτουργία τους. Τότε η θερμοκρασία ανεβαίνει και η σχετική υγρασία πέφτει ακόμα περισσότερο. Το αποτέλεσμα, συχνές και απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας και της σχετικής υγρασίας. Γενικά, σε κάθε προσπάθεια ρύθμισης της θερμοκρασίας, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση στη σχετική υγρασία, αφού όπως είδαμε παραπάνω, το ένα μέγεθος επηρεάζει το άλλο (Ellis, 1999).

Η μόλυνση της ατμόσφαιρας συμβάλλει σημαντικά στην υποβάθμιση του αρχαιακού και βιβλιακού υλικού. Αέριοι ρυπαντές, όπως το διοξείδιο του θείου, τα οξείδια του αζώτου, τα περοξυακετυλνιτρίλια (PAN) και το όζον, αυξάνουν την οξύτητα του χαρτιού και του δέρματος ή και καταλύουν καταστροφικές οξειδωτικές αντιδράσεις (Daniel et al., 1990; Havermans, 1995; Begin et al., 1999; Havermans, 2005). Τα σωματίδια (ειδικά τα προϊόντα καύσεων) διαβρώνουν, λερώνουν και παραμορφώνουν. Τελευταία, επιστημονικές έρευνες δείχνουν ότι το ίδιο το χαρτί κατά τη γήρανσή του παράγει όξινα αέρια, τα οποία προκαλούν όξινη υδρόλυση της κοτταρίνης (Shahani et al., 2001; Shahani, 2002; Zervos κ.α., 2005).

Ο έλεγχος της ποιότητας του αέρα είναι πολύπλοκος, δύσκολος και δαπανηρός (Ogden, 1999b). Διάφορα πρότυπα έχουν προταθεί, αλλά, μέχρις ότου αποκτηθεί η απαραίτητη εμπειρία, η λογικότερη αντιμετώπιση βρίσκεται στη προσπάθεια ελάττωσης των ρυπαντών στα κατώτερα δυνατά επίπεδα (Garside et al., 2024).

Αέριοι ρύποι μπορούν να απομακρυνθούν με χημικά φίλτρα, υγρούς συλλέκτες (wet scrubbers) ή με συνδυασμό και των δύο. Τα σωματίδια απομακρύνονται με μηχανικά φίλτρα. Τα ηλεκτροστατικά φίλτρα είναι καλύτερο να αποφεύγονται, γιατί παράγουν όζον. Στο ISO 11799 (2003) αναφέρονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις αέριων ρυπαντών που επιτρέπονται εντός των αποθηκευτικών χώρων αρχείων και βιβλιοθηκών.

Η μελέτη του εξοπλισμού συνεκτιμά πολλούς παράγοντες:

- Τα επίπεδα μόλυνσης της περιοχής
- Τις συγκεντρώσεις των εσωτερικά παραγόμενων ρύπων: πτητικά οξέα που παράγονται από το ίδιο το υλικό, μικροοργανισμοί (μύκητες, βακτήρια), τοξίνες και σπόρια που οφείλονται στην εσωτερική μικροχλωρίδα, αέρια και σωματίδια που μπορεί να εκπέμπονται από το υλικό (όπως πτητικά οργανικά οξέα, αλδεϋδες και κετόνες), τον μηχανολογικό εξοπλισμό (π.χ. όζον από εκτυπωτές laser), τα διάφορα υλικά κατασκευής (π.χ. φορμαλδεϋδη από κόντρα-πλακέ, VOCs57) ή τέλος από το προσωπικό και τον ρουχισμό του (αμμωνία)
- Το μέγεθος και τη διαρρύθμιση των χώρων
- Την εγγύτητα της θάλασσας, άρα την ύπαρξη αλατονέφωσης και
- Το κόστος λειτουργίας σε σχέση με τις προσδοκώμενες αποδόσεις

Ελαφρώς μεγαλύτερη πίεση στο εσωτερικό του κτιρίου, που μπορεί να επιτευχθεί με την άντληση, τον καθαρισμό και τον κλιματισμό εξωτερικού αέρα με ρυθμούς λίγο μεγαλύτερους των απωλειών, μπορεί να εμποδίσει τη διείσδυση των ρυπαντών.

Η μέθοδος αυτή είναι πολύ αποτελεσματική, απαιτεί όμως μεγάλες δαπάνες εγκατάστασης και συντήρησης και είναι ενεργοβόρα. και με φωτισμό χαμηλής έντασης (50 lux) (Den Teuling, 1996). Τον υπόλοιπο χρόνο το υλικό πρέπει να φυλάσσεται σε απόλυτο σκοτάδι.

Οι λάμπες πυρακτώσεως συνήθως προτιμώνται, γιατί δεν παράγουν υπεριώδη ακτινοβολία, αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι παράγουν θερμότητα και πρέπει να τοποθετούνται μακριά από το υλικό. Το σύστημα ελέγχου της ποιότητας του αέρα πρέπει σχεδιαστικά και λειτουργικά να ενσωματώνεται στο σύστημα κλιματισμού και εξαερισμού, το οποίο μετά από την αρχική του ρύθμιση με αυτόματο τρόπο:

- Θα ανακυκλώνει ένα μέρος του εσωτερικού αέρα
- Θα φιλτράρει τον ανακυκλούμενο αέρα

Το φως επιταχύνει την υποβάθμιση του αρχειακού και βιβλιακού υλικού, προκαλώντας φωτοχημικές αντιδράσεις οξείδωσης και αποπολυμερισμού της κυτταρίνης (Feller, 1994; Havermans, 1997). Ταυτόχρονα, ενεργοποιεί και τον κύκλο των φωτοχημικών αντιδράσεων στον χώρο, ο οποίος θα οδηγήσει στη δημιουργία επικίνδυνων ρύπων για τα υλικά των συλλογών.

Οδηγεί στην εξασθένηση και ψαθυροποίηση του χαρτιού και προκαλεί χρωματικές αλλαγές (λεύκανση ή κιτρίνισμα). Μπορεί επίσης να προκαλέσει ξεθώριασμα ή αλλαγή του χρώματος χρωστικών ουσιών και μελανιών, μειώνοντας την αναγνωσιμότητα και αλλοιώνοντας την εμφάνιση εγγράφων, φωτογραφιών, έργων τέχνης και βιβλιοδεσιών. Κάθε έκθεση στο φως, ακόμα και μικρής διάρκειας, είναι βλαπτική, και η βλάβη που προκαλείται είναι αθροιστική και αναντίστρεπτη (Glaser, 1999).

Παρόλο που όλα τα μήκη κύματος είναι βλαβερά, το υπεριώδες μέρος του φάσματος (UV light, κάτω από τα 415 nm) είναι το πιο καταστροφικό για το αρχειακό και βιβλιακό υλικό, λόγω του υψηλού ενεργειακού του περιεχομένου. Το ανώτερο επιτρεπτό όριο υπεριώδους ακτινοβολίας στον φωτισμό αρχείων και βιβλιοθηκών είναι 75 $\mu\text{w}/\text{lux}59$ (Glaser, 1999; ISO 11799, 2003). Ο ήλιος και οι λάμπες υδραργύρου, αλογόνου και φθορισμού είναι οι πιο καταστρεπτικές πηγές φωτός, γιατί εκπέμπουν μεγάλα ποσά υπεριώδους ακτινοβολίας.

Τα μέτρα προστασίας του υλικού επικεντρώνονται στον αποκλεισμό των βλαπτικών ακτινοβολιών (Den Teuling, 1996; Glaser, 1999; Ogden, 1999b; Patkus, 1999c; ISO 11799, 2003). Τα παράθυρα πρέπει να καλύπτονται με βαριές κουρτίνες και παντζούρια, ώστε το ηλιακό φως να εμποδίζεται απόλυτα να διεισδύσει στους αποθηκευτικούς χώρους.

Το μέτρο αυτό βοηθά επίσης στον έλεγχο της θερμοκρασίας, περιορίζοντας την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας. Σε παράθυρα που πρέπει να μένουν ακάλυπτα (όχι σε αποθηκευτικούς χώρους) μπορούν να τοποθετηθούν φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας. Φίλτρα πρέπει να τοποθετηθούν και σε κοινές λάμπες φθορισμού που υπάρχουν σε σημεία όπου υπάρχει υλικό. Οι αποθηκευτικοί χώροι πρέπει να φωτίζονται μόνο όταν είναι απαραίτητο (για την πρόσβαση του προσωπικού)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. Η ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ - ΤΕΧΝΙΚΗ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΑΡΧΕΙΑΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

8.1. Διαδικασία της απολύμανσης

Οι μύκητες είναι κατώτεροι φυτικοί οργανισμοί (χωρίς χλωροφύλλη) με ικανότητα ραγδαίας ανάπτυξης. Ζουν σε μορφή ινιδίων πάνω στα οργανικά υλικά και σχηματίζουν ολόκληρες αποικίες ποικίλων χρωμάτων. Τα χρώματα που παράγουν βάφουν ανεξίτηλα το χαρτί (εικόνα 9.1). Τρέφονται από τους πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη χαρτιού) και διασπούν τα μακρομόριά τους με εκκρίσεις ειδικών ουσιών (ενζύμων), αυτές οι ουσίες είναι που βάφουν και δημιουργούν λεκέδες στο χαρτί (Γεωργακόπουλος, 1984; Goidanich, 1966).

Οι μύκητες αναπτύσσονται όταν οι συνθήκες το επιτρέψουν: απαιτούν σχετική υγρασία από 65-80% και όξινο περιβάλλον, ενώ ευνοούνται από υψηλές θερμοκρασίες 20-30 βαθμοί Κελσίου. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, το αιθυλενοξειδίο (T-gas) απέκτησε ευρεία αποδοχή στην απολύμανση βιβλιοθηκών και αρχείων (Ballard, 1986; Hengemihle, 1995). Η μεγάλη δυσκολία στη χρήση του βρίσκεται στο ότι απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις και αυστηρά εξειδικευμένο προσωπικό. Αυτό το βιοκτόνο έχει μοναδική αποτελεσματικότητα σε έντομα και μικροοργανισμούς - μύκητες, με ελάχιστες αρνητικές συνέπειες στις αρχειακές καθώς και μουσειακές συλλογές (Ballard, 1986; Hengemihle, 1995; Mendes et al., 2007). Για παράδειγμα, το αμερικανικό Εθνικό Αρχείο υποβάλλει όλα τα εισερχόμενα αρχεία του σε υποκαπνισμό με οξείδιο του αιθυλενίου ως προληπτικό μέτρο εδώ και αρκετές δεκαετίες.

Η διαδικασία της απολύμανσης οργανώνεται με βάση τα παρακάτω:

1. Σαν υλικό απολύμανσης χρησιμοποιήθηκε το Carboxide (T-gas), 10 % σε διοξείδιο του άνθρακα.
Το διοξείδιο του άνθρακα μειώνει σε σημαντικό βαθμό την εκρηκτικότητα του αερίου.
2. Η δόση είναι 200 gr/m³.
3. Οι θάλαμοι απολύμανσης είναι 25m³ με αντλία δημιουργίας κενού και τυφλό σύστημα διοχέτευσης(εισαγωγής) του αερίου στον θάλαμο.

Η δημιουργία κενού στο θάλαμο 40 Torr και η διοχέτευση του αερίου μετά τη δημιουργία κενού από το σύστημα εισαγωγής αυξάνει στο μέγιστο την διεισδυτικότητα του αερίου στο υλικό που απολυμαίνουμε.

4. Σε ένα κιβώτιο είχαν τοποθετηθεί εκτός από το χαρτί και φωτογραφικό φιλμ, ξύλο, σύγχρονο δημοσιογραφικό χαρτί, δέρμα και δίσκο βινυλίου προκειμένου να βγουν συμπεράσματα για το ποσοστό συγκράτησης (υπολλειματικότητα) του αερίου σε διάφορα υλικά.

Συγκεκριμένα: Το δημοσιογραφικό χαρτί έχει pH 4,8. Τα Δερμάτινα δείγματα ήταν ένα μίγμα από μη χαρακτηρισμένα διαφορετικά είδη δέρματος από το τμήμα συντήρησης βιβλίων της Βιβλιοθήκης του ΚΚΕ. Ο δίσκος βινυλίου ήταν από αρχαία ήχου.

Δύο διαφορετικά φωτογραφικά φιλμ χρησιμοποιήθηκαν σε αυτά τα πειράματα. Το ένα ήταν 35 χιλιοστά ασπρόμαυρη κινηματογραφική ταινία σε υπόστρωμα οξικής κυτταρίνης ενώ το άλλο ήταν 35 χιλιοστά φιλμ έγχρωμης εικόνας σε υπόστρωμα πολυεστέρα.

Για καθένα από τα υλικά που επιλέχθηκαν για τη μελέτη αυτή, ζυγίστηκαν 1,4 Kg. Το μέτρο σύγκρισης για τα υλικά αυτά σε σχέση με το χαρτί γίνεται με βάση την πρώτη και την τελευταία μέτρηση και αυτό γιατί δεν μπορεί να ανοιχθεί ο θάλαμος και να γίνουν μετρήσεις για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Η διαδικασία αυτή διαρκεί συνολικά 23 ώρες.

8.2. Διαδικασία Υποκαπνισμού

- Αρχικά γίνεται ένα δοκιμαστικό κενό στο θάλαμο για να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαρροή στις σωληνώσεις.
- Σε περίπτωση διαρροής παρατηρείται απότομη αύξηση της πίεσης στο θάλαμο από το σχεδόν απόλυτο κενό που δημιουργείται. Στη συνέχεια γίνεται τοποθέτηση των υλικών στο θάλαμο.
- Μετά τη τοποθέτηση των υλικών και την στερέωση τους, αρχίζει να δημιουργείται κενό στο θάλαμο για 30 λεπτά περίπου. Προηγουμένως έχει βιδωθεί η φιάλη στο σύστημα εισαγωγής με τη κεντρική και την δευτερεύουσα βαλβίδα κλειστή.
- Το αέριο T-gas διοχετεύεται στο θάλαμο με κενό 40 Torr περίπου και με πολύ αργό ρυθμό. Η διοχέτευση διαρκεί για πάνω από 15 λεπτά.
- Το σύστημα αφήνεται σε ηρεμία για 6 ώρες.
- Στη συνέχεια πραγματοποιούνται αεροπλύσεις και μετρήσεις των υπολειμμάτων του αερίου (Flieder, 1965; Craig, 1986).

Οι αεροπλύσεις είναι το σημαντικότερο κομμάτι της απολύμανσης.

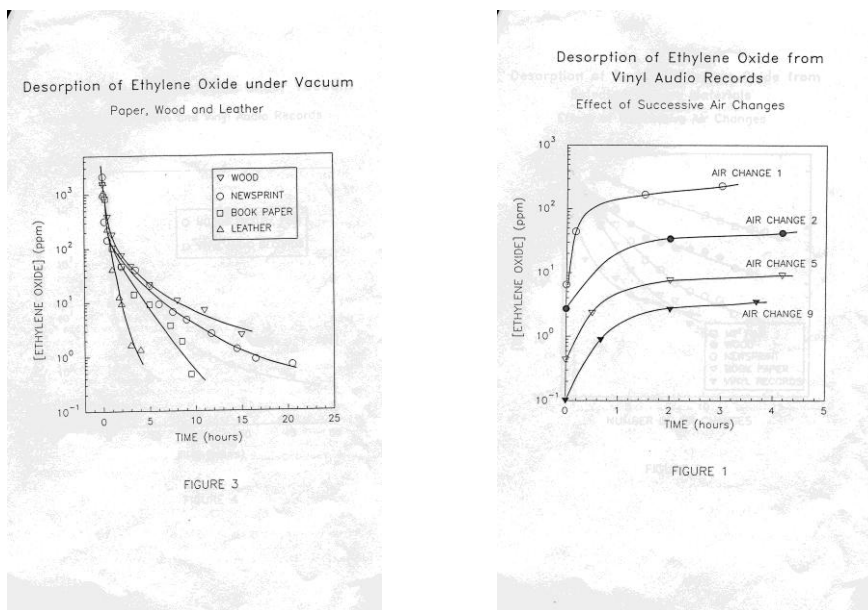
Η πρώτη αερόπλυση γίνεται με διοχέτευση αέρα στο θάλαμο («σπάσιμο κενού», πίεση θαλάμου 300 Torr), παύση 5 λεπτά, δημιουργία κενού (40 Torr), διοχέτευση αέρα, παύση 5min, δημιουργία κενού και συνέχιση της κυκλικής διαδικασίας περίπου δέκα φορές έως ότου γίνει η πρώτη μέτρηση (Rakotonirainy et al., 2003; Hengemihle et al., 1995).

Οι μετρήσεις γίνονται με κλειστή την πόρτα του θαλάμου, από ειδική υποδοχή που υπάρχει στην πόρτα. Μετά τις αεροπλύσεις οι οποίες διαρκούν για όσο διάστημα υπάρχουν υπολείματα πάνω από 2 ppm ακολουθεί φυσικός αερισμός για 24 ώρες

περίπου στο χώρο της απολύμανσης και μετά από αυτό ακολουθεί φυσικός αερισμός σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο του αρχείου για περίπου 60 ημέρες.

Σε όλο το παραπάνω διάστημα τα όρια των υπολειμμάτων του αερίου παρακολουθούνται διαρκώς. Υπολείματα αερίου πριν την τοποθέτησή τους στο αρχειοστάσιο δεν υπήρχαν (Sterflinger 2013).

Τα παρακάτω διαγράμματα 1 και 3 της εικόνας 8.2 δείχνουν πως μειώνεται η ποσότητα του T-gas με τις αεροπλύσεις για το χαρτί (που κυρίως ενδιαφέρει) αλλά και για τα άλλα υλικά που είχαν τοποθετηθεί στο θάλαμο (αρχική και τελική τιμή). Είναι φανερό ότι το χαρτί αποβάλλει το αέριο ευκολότερα σε σχέση με τα άλλα υλικά (Hengemihle et al., 1995).



Εικόνα 8.2. Εκρόφηση T-gas από χαρτί, φωτογραφικό φιλμ, ξύλο, δέρμα και δίσκο βινυλίου (Hengemihle et al., 1995).

8.3. Σχολιασμός της διαδικασίας της απολύμανσης

Η απολύμανση του αρχειακού υλικού του ΚΚΕ με οξείδιο του αιθυλενίου ήταν η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου σε αρχειακό υλικό στην Ελλάδα.

Απολυμάνθηκε το σύνολο του αρχειακού υλικού σε 15 αποστολές. Έτσι έχει διασφαλισθεί η παραπέρα ασφαλής χρήση του αρχειακού υλικού. Το χαρτί στις απολυμάνσεις με T-gas συμπεριφέρθηκε πολύ καλύτερα από τα άλλα υλικά. Η εκρόφηση του αερίου είναι ταχύτερη από άλλα υλικά. Στην πράξη αποδείχθηκε ότι οι αεροπλύσεις δεν ήταν δυνατό να πετύχουν τιμές κάτω από τα 2 ppm. Σημαντικό ρόλο στην εκρόφηση του αερίου έπαιξε ο φυσικός αερισμός (και ειδικά κατά την μεταφορά πάνω στο φορτηγό). Από τα διαγράμματα φαίνεται καθαρά αυτό που αναφέρεται και στην βιβλιογραφία ότι το πορώδες του χάρτινου υλικού το βοηθάει σε σχέση με άλλα υλικά

στο να εκροφηθεί πλήρως το αέριο. Για την μέτρηση του αερίου χρησιμοποιούνται ειδικά αντιδραστήρια και ειδικό όργανο.

Στο ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ οι τελικές μετρήσεις σε αέριο πριν την τοποθέτηση του υλικού στον κυρίως αρχειακό χώρο δείχνουν μηδενικές τιμές. Το αρχειακό υλικό παρέμενε για πάνω από τρεις μήνες σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο όπου υπήρχε κυκλοφορία αέρα σε 24ωρη βάση. Τα συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα του αερίου ως προς την μυκητοκτόνα δράση του θα παρουσιασθούν παρακάτω στο κεφάλαιο με τις «μυκητοκαλλιέργειες».

Έχει αποκτηθεί και εγκατασταθεί θάλαμος απολύμανσης χωρητικότητας ενός κυβικού για να αντιμετωπισθούν στο μέλλον περιπτώσεις μόλυνσης αρχειακού υλικού ή προληπτικής απολύμανσης. Ήταν πράγματι μια πολύ , δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία που είχε σαν στόχο πρωτίστως να εξουδετερώσει και να σταματήσει την ανάπτυξη τη μούχλας εξασφαλίζοντας την παραπέρα ασφαλή χρήση του αρχειακού υλικού. Το χαρτί στις απολυμάνσεις με T-gas συμπεριφέρθηκε πολύ καλύτερα από τα άλλα υλικά. Η εκρόφηση του αερίου είναι ταχύτερη από άλλα υλικά. Στην πράξη αποδείχθηκε ότι οι αεροπλύσεις δεν ήταν δυνατό να πετύχουν τιμές κάτω από τα 2 ppm.



Εικόνα 8.3. Όργανο μέτρησης της υπολειματικότητας του T-Gas

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΜΥΚΗΤΩΝ (ΜΟΥΧΛΑΣ).

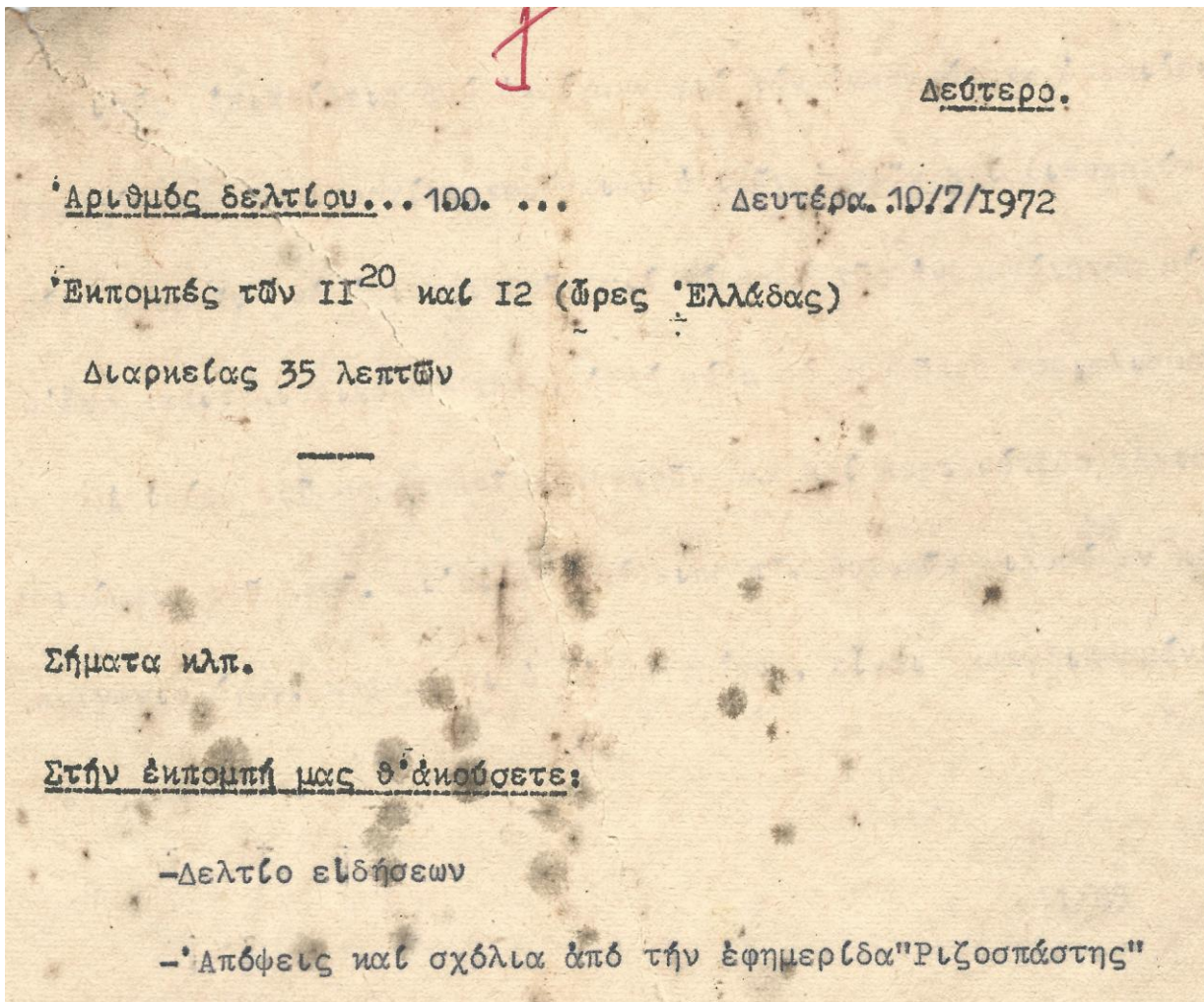
Οι καλλιέργειες γίνονται σε δείγματα που προέρχονται από το αρχαιακό υλικό του ΚΚΕ στο εργαστήριο συντήρησης και αποκατάστασης του ιστορικού αρχείου. Στόχο έχουν να πιστοποιήσουν την αποτελεσματικότητα του οξειδίου του αιθυλενίου στην καταπολέμηση των μυκήτων.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αρκετά υλικά είναι εμφανή τα σπόρια των μυκήτων, οι καλλιέργειες σε επωαστικό θάλαμο είναι αυτές που θα δείξουν ανάπτυξη ή όχι.

Επιλέχθηκαν έξι δείγματα με εμφανή σημάδια μούχλας. Κάποια από αυτά έχουν απολυμανθεί και άλλα όχι. Επίσης κάποια φυλάσσονται σε ελεγχόμενες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας, $T=16\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=50\pm 5\%$ (ΣΣ) και κάποια όχι. Η οργάνωση των δειγμάτων φαίνεται στον πίνακα 9.1.

Πίνακας 9.1. Η οργάνωση των δειγμάτων των καλλιεργειών

Δείγμα Νο 1	Απολυμασμένο υλικό εντός ΣΣ
Δείγμα Νο 2	Απολυμασμένο υλικό το οποίο βρέθηκε εκτός ΣΣ μία μέρα
Δείγμα Νο 3	Μη απολυμασμένο υλικό
Δείγμα Νο 4	Μη απολυμασμένο υλικό - άλλη ποιότητα χαρτιού
Δείγμα Νο 5	Απολυμασμένο υλικό - άλλη ποιότητα χαρτιού
Δείγμα Νο 6	Απολυμασμένο εκτός ΣΣ



Εικόνα 9.1: Ανάπτυξη μαύρης μούχλας σε ντοκουμέντο .
(Αρχειο ΚΚΕ)

9.1. Διαδικασία προετοιμασίας υποστρώματος κυτταρίνης για καλλιέργειες παρατήρησης - ανάπτυξης μυκήτων

Πίνακας 9.2. Προετοιμασία του υποστρώματος για την καλλιέργεια μυκήτων (Alexopoulos,1962; Κουτουμάνης,2010; Μηνάς,2010; Καραγκούνη-Κόρτσου, 2001) .

Συστατικά	Ποσότητα (gr)
Στα 100ml (1 μέρος H ₂ O βρύσης/3 μέρη αποιονισμένου H ₂ O)	
AGAR-AGAR	2
K ₂ HPO ₄	0,1
(NH ₄) ₂ SO ₄ ή Yeast Extract	0,2
HgSO ₄ 7 H ₂ O	0,05

CMC (καρβοξυλική μεθυλοκυταρίνη)	1,5
pH	5-5.5
T °C	28

Σημείωση: Το AGAR-AGAR μπαίνει προτελευταίο και την CMC (καρβοξυλική μεθυλοκυταρίνη) τελευταία.

Πρόσθετες οδηγίες για τις καλλιέργειες (Harrigan, 1998; Madigan et al., 2005)

- Απολύμανση του χώρου καλλιέργειας πριν την έναρξη των εργαστηριακών εργασιών.

Προτείνετε 1% διάλυμα φορμόλης (χρήση προστατευτικών γαντιών)

- Προετοιμασία του υποστρώματος-θρεπτικού υλικού με βάση τον πίνακα 9.2.

Οι μετρήσεις γίνονται σε ζυγό ακριβείας.

Ακρίβεια στις μετρήσεις $\pm 5\%$.

Κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας του θρεπτικού συνεχώς αναδεύουμε το μίγμα. Εδώ, ας σημειώσουμε ότι καλό θα ήταν να υπήρχε μαγνητικός αναδευτήρας.

- Το θρεπτικό υλικό τοποθετείται σε τρυβλία PETRI. Όσα είναι τα προς εξέταση δείγματα τόσος είναι και ο αριθμός των τρυβλίων.
- Τα τρυβλία τοποθετούνται στην χύτρα για αποστείρωση.

Διάρκεια αποστείρωσης: 40 λεπτά.

Μετά την αποστείρωση αφήνουμε τα τρυβλία να ψυχθούν σε T περιβάλλοντος (έως ότου σταθεροποιηθούν).

- Πυρακτώνουμε την ειδική βελόνα λήψης σπορέων, την ψύχουμε στο στερεοποιημένο θρεπτικό υλικό ανοίγοντας προσεκτικά πολύ λίγο τα τρυβλία, κάνουμε λήψη των σποριών από τα δείγματα και πάλι τα τοποθετούμε πολύ προσεκτικά στα τρυβλία, σε δύο ή τρεις μεριές αυτών.

Προσοχή: μετά την λήψη στο σημείο του δείγματος από το οποίο πάρθηκαν τα σπόρια, απολυμαίνεται υποτυπωδώς με ένα βαμβάκι εμποτισμένο με διάλυμα φορμόλης 1% (χρήση προστατευτικών γαντιών).

- Τοποθετούμε τα τρυβλία μέσα στον επωαστικό θάλαμο ρυθμίζοντας τη λειτουργία του στους T=28°C και RH% > 80%.

- Η εξέλιξη των μυκήτων στον επωαστικό θάλαμο παρακολουθείται ανά 2 ημέρες και σημειώνονται οι ανάλογες παρατηρήσεις.
- Πριν από όλη την παραπάνω εργασία τα προς εξέταση δείγματα παρατηρούνται στο μικροσκόπιο για να υπάρχει μία αρχική εκτίμηση αυτών. Εάν είναι δυνατόν (εφόσον στο μικροσκόπιο δεν υπάρχει φωτογραφική μηχανή) προσπαθούμε να καταγράψουμε στο βιβλίο του εργαστηρίου αυτό που παρατηρούμε στο μικροσκόπιο.



Εικόνα 9.2. Ντοκουμέντα με εμφανή ανάπτυξη, πράσινης και μαύρης μούχλας

9.2. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις στις καλλιέργειες.

Το θρεπτικό μέσο έχει εξαντληθεί στα τρυβλία στα οποία παρατηρείται ανάπτυξη. Παρουσιάζονται αποικίες μικρού και μεγαλύτερου μεγέθους. Η μεγαλύτερη έχει το μέγεθος του κεφαλιού της καρφίτσας, με χρώμα λευκό. Επίσης παρουσιάζονται αποικίες με χρώμα μαύρο, καφέ, γκριζο, ανοιχτό πράσινο και σκούρο πράσινο. Σε ένα πολύ μεγαλύτερο κύτταρο φαίνονται λευκά και πράσινα σφαιρικά κύτταρα διαφόρων μεγεθών. Σε μεγέθυνση $\times 100$ στο μικροσκόπιο φαίνεται το τοίχωμα τους ανοιχτό πράσινο, προς το κέντρο πιο σκούρο. Η ανάπτυξη πολλές φορές καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος του τρυβλίου PETRI.

Έχουμε επίσης σε πολλές καλλιέργειες κύτταρα σφαιρικά (προς ωσειδή), ισομεγέθη, πράσινου χρώματος, ομοιόμορφα στο χρωματισμό, κύτταρα που φαίνονται λευκά και πράσινα σφαιρικά διαφόρων μεγεθών. Σε μεγέθυνση $\times 100$ στο μικροσκόπιο φαίνεται το τοίχωμα τους ανοιχτό.

Πίνακας 9.3. Μακροσκοπικές και μικροσκοπικές παρατηρήσεις στις καλλιέργειες.

Δείγμα	Παρατηρήσεις		
	02/11/2023	06/11/2023	16/11/2023
Δείγμα Νο 1	Απολυμασμένο υλικό εντός ΣΣ	Καμία ανάπτυξη υφών	Καμία ανάπτυξη υφών
Δείγμα Νο 2	Απολυμασμένο υλικό το οποίο βρέθηκε εκτός ΣΣ μία μέρα	Καμία ανάπτυξη υφών	Καμία ανάπτυξη υφών
Δείγμα Νο 3	Μη απολυμασμένο υλικό	Καμία ανάπτυξη υφών	Υπάρχει ανάπτυξη υφών. Η καλλιέργεια έχει εξαπλωθεί καλύπτοντας περίπου τα 2/3 του τρυβλίου. Το ύψος της καλλιέργειας είναι λιγότερο από 1 mm. Στις άκρες των υφών υπάρχουν κοκκία πράσινα.
Δείγμα Νο 4	Μη απολυμασμένο υλικό	Πιστοποιείται ανάπτυξη	κύτταρα σφαιρικά, καφέ ή γκριζα
Δείγμα Νο 5	Απολυμασμένο υλικό - άλλη ποιότητα χαρτιού, εντός ΣΣ	Καμία ανάπτυξη	Καμία ανάπτυξη
Δείγμα Νο 6	Απολυμασμένο εκτός ΣΣ	Καμία ανάπτυξη	Ανάπτυξη πιθανόν από επιμόλυνση

ΣΣ: Συνθήκες Συντήρησης

9.3. Συμπεράσματα από τις καλλιέργειες

1. Στο απολυμασμένο υλικό που βρίσκεται εντός ψυγείου (συνθήκες συντήρησης) δε διαπιστώθηκε σε καμία περίπτωση ανάπτυξη μυκήτων.
2. Στο απολυμασμένο υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης παρατηρήθηκε ανάπτυξη μυκήτων. Το υλικό αυτό έμεινε εκτός συνθηκών συντήρησης για αρκετό χρονικό διάστημα. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι δεν αρκεί η απολύμανση για την καταστροφή των μυκήτων για πάντα.

Όσο υπάρχουν μη ελεγχόμενες συνθήκες, ευνοϊκές για την ανάπτυξη των μυκήτων (θερμοκρασίας, υγρασίας, έκθεσης σε περιβάλλον μη απολυμασμένο) είναι πιθανό να συμβεί ανάπτυξη.

Συγκεκριμένα, στο υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης βρέθηκαν 2 είδη μυκήτων:

- Ένα έντονα πράσινο, που στο τρυβλίο εξαπλωνόταν σε ομόκεντρους κύκλους.
- Ένα που ήταν αρχικά λευκό και στη συνέχεια εξαπλωνόταν πολύ γρήγορα με ακανόνιστη μορφή αποικιών και μετά από 2 εβδομάδες παραμονής πρασίνιζε στο πάνω μέρος (πράσινα σπόρια).

Και στα 2 είδη οι δειγματοληψίες έγιναν από χαρτί το οποίο δεν είχε πάθει μεγάλη καταστροφή από την ύπαρξη των μυκήτων. Απλά εμφανίζονταν ως μικρές σφαιρικές αποικίες, με μέγεθος διαμέτρου 1-2 mm ή λίγο μεγαλύτερες.

Η «λευκή» αποικία παρουσιάζει τη πιο γρήγορη εξάπλωση σε συνθήκες καλλιέργειας. Πιθανότατα πρόκειται για τα είδη *Aspergillus niger* και *Penicillium chrysogenum*

Το *Penicillium chrysogenum* είναι ένα από τα πιο κοινούς μύκητες εσωτερικού χώρου και έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της χρήσης του στην παραγωγή του αντιβιοτικού πενικιλίνης (Nielsen, 2003; Houbraken et al., 2011).

Οι αποικίες του *Penicillium chrysogenum* αποτελούνται γενικά από λευκό έως κιτρινωπό μυκήλιο με κίτρινα πράσινα ή ανοιχτό πράσινο-μπλε κονιδία (Εικόνα 9.3A), που γίνονται πιο σκούρες με την ηλικία (Samson et al., 2000; Pitt et al., 2009). Το αντίστροφο είναι συνήθως έντονο κίτρινο ή κίτρινο καφέ (Pitt et al., 2009).

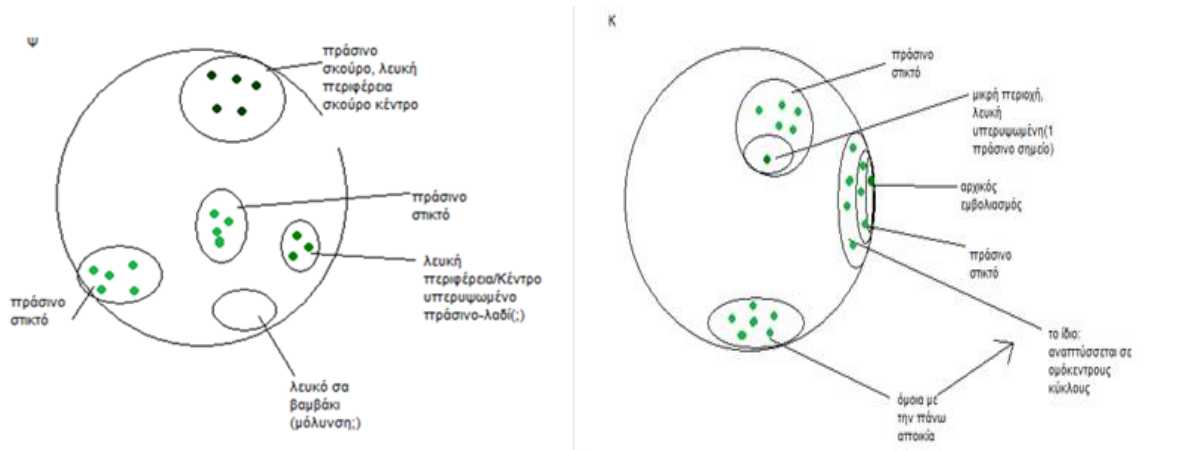


Εικόνα 9.3. Αποικίες *Penicillium chrysogenum* σε διάστημα, 14 ημέρες, 22°C, (A) εμπρός και (B) ανάποδα. Τρυβλία Petri = 90mm. Αριστερά: λεπτομέρεια κονιδιοφόρων μεγέθυνση= 500 µm.

Ο *Aspergillus niger* είναι ένας νηματοειδής ασκομύκητας, που ανήκει σε ένα από τα πιο πανταχού παρόντα γένη, τον *Aspergillus* (Sharma, 2012). Οι αποικίες του *A. niger* αποτελούνται γενικά από λευκό μυκήλιο που καλύπτεται από ένα στρώμα σκούρων καφέ έως μαύρων κεφαλών κονιδίων (Εικόνα 9.4B). Το αντίστροφο είναι συνήθως ανοιχτό κίτρινο (Εικόνα 9.4A) (Pitt et al., 2009).



Εικόνα 9.4. Α&Β. Αποικίες *Aspergillus niger* σε διάστημα, 14 ημέρες, 22°C, (A) μπροστά και (B) ανάποδα. Ταψι Petri = 90mm.



Εικόνα 9.5. Σχηματική απεικόνιση ανάπτυξης μυκήτων παλαιότερων καλλιιεργειών(Από το βιβλίο του εργαστηρίου συντήρησης του ΚΚΕ)



Εικόνα 9.6. Ανάπτυξη μούχλας σε καλλιέργεια

Γενικά, επισημαίνεται πως εκτός συνθηκών συντήρησης ευνοείται η εμφάνιση μυκήτων. Όμως δεν παρατηρείται ανάπτυξη σε μεγάλη έκταση.

3. Στο απολυμασμένο επεξεργασμένο υλικό δεν παρατηρήθηκε παρουσία μυκήτων, δεδομένου ότι η επεξεργασία καθιστά το χαρτί μη ευνοϊκό γι' αυτούς.
4. Στο μη απολυμασμένο υλικό βρέθηκαν δείγματα προσβεβλημένα από μύκητες. Ο μύκητας που παρατηρείται εκεί βρέθηκε με την εξής μορφή αποικιών: κυκλικές πράσινες αποικίες.

Αυτό το υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης παρουσιάζει κίνδυνο προσβολής. Μέσα στο ψυγείο οι μύκητες δεν αναπτύσσονται, αλλά διατηρούν την ικανότητα της αναπαραγωγής (μορφή σποριών) όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες.

5. Στο ψυγείο έγινε έλεγχος μικροβιακού φορτίου με παραμονή 15 λεπτά ανοιχτού τρυβλίου σε αυτό. Υπήρξε ανάπτυξη μυκήτων, γεγονός που σημαίνει ότι μύκητες υπάρχουν στο χώρο αυτό σε λανθάνουσα μορφή (σπόρια) και αν διακοπεί η ύπαρξη ανασταλτικών για την αύξηση τους συνθηκών, μπορούν να αυξηθούν.

Το μικροβιακό φορτίο του ψυγείου, πάντως, δε βρέθηκε πολύ επιβαρυνμένο. Σε κάθε περίπτωση, δε βοηθάει το γεγονός ότι απολυμασμένο και μη απολυμασμένο υλικό βρίσκονται μαζί στον ίδιο χώρο, έστω και αν είναι και σε απόσταση μεταξύ τους.

Επίσης, και με τη είσοδο και έξοδο ανθρώπων στο ψυγείο φυσικά μεταφέρονται μύκητες και το επιβαρύνουν μικροβιακά. Δεν είναι δυνατό σε τέτοιες συνθήκες να μην βρίσκονται μύκητες στο χώρο, απλά εξασφαλίζεται λόγω συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας η μη αύξηση τους.

Όταν όμως αυτά τα υλικά βρεθούν σε ευνοϊκές γι' αυτούς συνθήκες, είναι πολύ πιθανό να προσβληθούν. Μέσα στο ψυγείο, τουλάχιστον ο καλύτερος διαχωρισμός των απολυμασμένων χαρτιών από τα μη απολυμασμένα θα βοηθούσε στη διατήρηση σχετικά χαμηλού μικροβιακού φορτίου στο χώρο.

Γενικά, επισημαίνεται ότι μόνο στο ψυγείο, κάτω από τις ελεγχόμενες συνθήκες αναστέλλεται η ανάπτυξη (όχι η ύπαρξη) μυκήτων. Η έξοδος του χαρτιού από το ψυγείο για μεγάλο χρονικό διάστημα, είτε αυτό είναι απολυμασμένο είτε όχι μπορεί να προκαλέσει κινδύνους προσβολής του. Στις σημερινές συνθήκες που επικρατούν στο χώρο φύλαξης του αρχείου δεν παρατηρείται μεγάλη προσβολή από μύκητες, αλλά και πάλι χρειάζεται προσοχή, ιδιαίτερα στην υγρασία των χώρων.

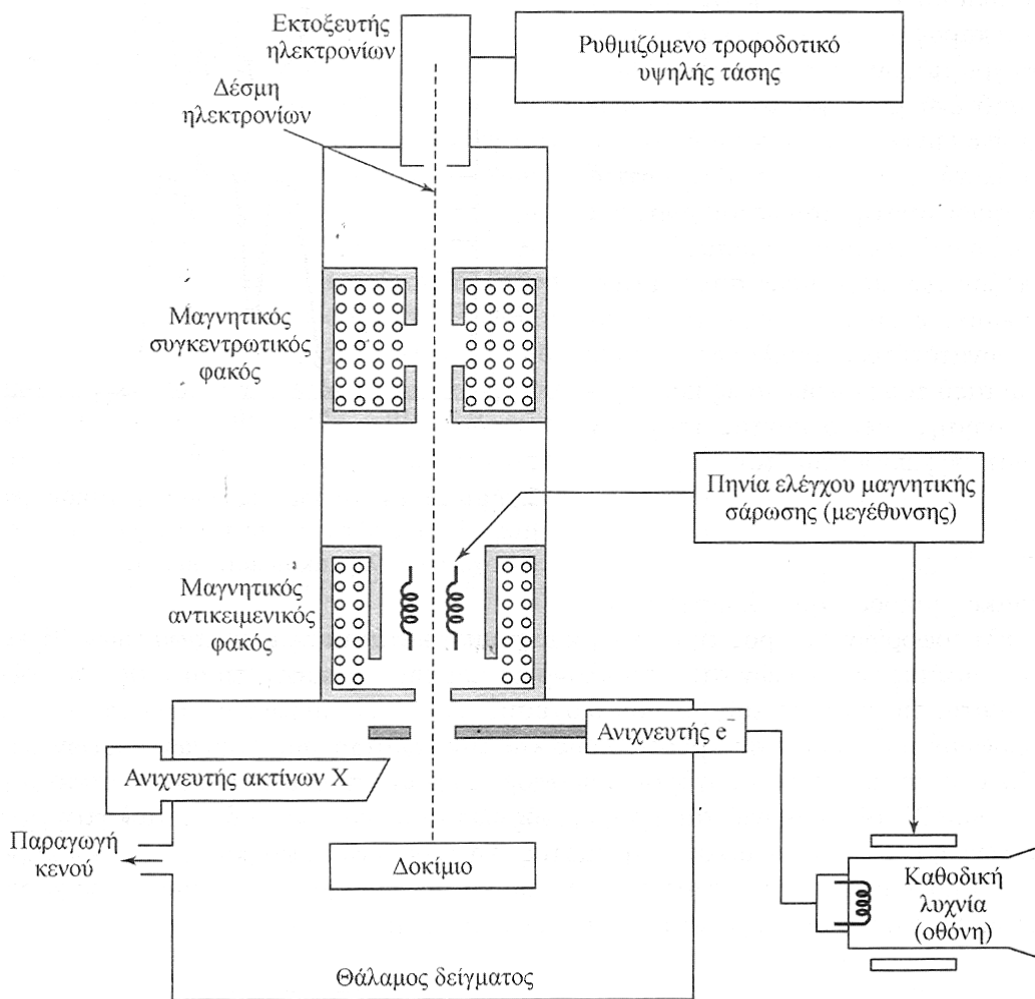
Θα ήταν καλό η απολύμανση να συνοδεύεται από την αποθήκευση του απολυμασμένου υλικού σε ειδικό ξεχωριστό χώρο για να μην υπάρχει, όσο δυνατό, μικροβιακή επιβάρυνση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΤΙΟΥ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) - ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ (EDS)

10.1. Αρχή της μεθόδου - Πειραματική Διαδικασία

Σε πολλά πεδία της χημείας, της επιστήμης υλικών, της γεωλογίας και της βιολογίας έχει ιδιαίτερη σημασία η λεπτομερειακή γνώση της φυσικής κατάστασης των επιφανειών στερεών. Η κλασική τεχνική λήψης τέτοιων πληροφοριών ήταν η οπτική μικροσκοπία, η οποία εξακολουθεί να χρησιμοποιείται ευρύτατα για το σκοπό αυτό. Ωστόσο η διακριτική ικανότητα της οπτικής μικροσκοπίας περιορίζεται λόγω περίθλασης σε διαστάσεις παραπλήσιες του μήκους κύματος του φωτός. Σήμερα λαμβάνονται πληροφορίες με πολύ καλύτερη διακριτική ικανότητα μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM),(Echlin ,2009; Panda, 2021).

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Με τη διαδικασία αυτή λαμβάνονται πολλά είδη σημάτων από την επιφάνεια, όπως οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, φωτόνια φθορισμού ακτίνων Χ και άλλα φωτόνια διαφόρων ενεργειών. Όλα αυτά τα σήματα έχουν χρησιμοποιηθεί για μελέτες επιφανειών, όμως τα πιο συνηθισμένα είναι: (1) τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) και τα δευτερογενή (secondary) ηλεκτρόνια, τα οποία αποτελούν τη βάση της τεχνικής SEM και (2) η εκπομπή ακτίνων Χ, η οποία χρησιμοποιείται στην ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροδειγματολήπτη . Στην εικόνα 10.1. παρουσιάζεται το διάγραμμα ενός οργάνου, που συνδυάζει ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης και ένα μικροσκόπιο σάρωσης μικροδειγματολήπτη. Χρησιμοποιείται η ίδια πηγή ηλεκτρονίων και το ίδιο σύστημα εστίασης ηλεκτρονίων, αλλά για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, χρησιμοποιείται ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ενώ για τον μικροδειγματολήπτη χρησιμοποιείται ανιχνευτής ακτίνων Χ (Echlin ,2009).



Εικόνα 10.1. Σχηματικό διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Κουή, 2005; Όξενκιουν, 2003).

Το μαγνητικό σύστημα εστίασης με τον συγκεντρωτικό και τον αντικειμενικό φακό (εικόνα 10.1.), χρησιμεύει για την σμίκρυνση του ειδώλου σε τελικό μέγεθος κουκκίδας από 5 έως 200 nm επάνω στο δείγμα. Το σύστημα του συγκεντρωτικού φακού, το οποίο μπορεί να αποτελείται από ένα ή περισσότερους φακούς, είναι υπεύθυνο για την διάδοση της ηλεκτρονιακής δέσμης που φτάνει στον αντικειμενικό φακό. Στον αντικειμενικό φακό ρυθμίζεται το εύρος της ηλεκτρονιακής δέσμης που προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος. Κάθε φακός έχει σχήμα κυλίνδρου ύψους 10 έως 15 cm (Κουή κ.α., 2003, 2005).

Η σάρωση στο SEM επιτυγχάνεται με δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνητικών πηνίων που βρίσκονται στον αντικειμενικό φακό (εικόνα 10.1). Το ένα ζεύγος εκτρέπει την ακτίνα κατά μήκος του δείγματος στην διεύθυνση χ και το άλλο στην διεύθυνση ψ . Η σάρωση επιτυγχάνεται με εφαρμογή ηλεκτρικού σήματος στο ένα ζεύγος των πηνίων σάρωσης έτσι ώστε η ηλεκτρονιακή δέσμη χτυπάει το δείγμα στο ένα άκρο του κεντρικού άξονα του συστήματος των φακών. Με χρονική μεταβολή του σήματος σε αυτό το ζεύγος των πηνίων

(πηνία χ), η ηλεκτρονική δέσμη κινείται σε ευθεία γραμμή κατά μήκος του δείγματος και στην συνέχεια επιστρέφει στην αρχική της θέση. Μετά την συμπλήρωση της γραμμής σάρωσης η άλλη σειρά πηνίων (πηνία ψ) εκτρέπει ελαφρά τη δέσμη και επαναλαμβάνεται η κίνηση της δέσμης με τα πηνία χ . Με τον τρόπο αυτό ακτινοβολείται με την δέσμη ηλεκτρονίων όλη η επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα στα πηνία σάρωσης μπορεί να ελέγχονται αναλογικά ή ψηφιακά. Το σήμα (z) από το κάθε σημείο του δείγματος κωδικοποιείται και αποθηκεύεται σε ψηφιακή μορφή παράλληλα με την ψηφιακά κωδικοποιημένη θέση (χ, ψ) της δέσμης (Κούη κά , 2003,2005).

Η απεικόνιση του δείγματος παράγεται χρησιμοποιώντας την έξοδο ενός ανιχνευτή (σήμα z) για ρύθμιση της έντασης φωτισμού της κουκκίδας στο σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Επομένως η σάρωση παράγει ένα χάρτη του δείγματος όπου υπάρχει συσχέτιση ένα-προς-ένα μεταξύ του σήματος που παράγεται σε μία συγκεκριμένη θέση της επιφάνειας του δείγματος και του αντίστοιχου σημείου της οθόνης του σωλήνα καθοδικών ακτίνων. Η μεγέθυνση (M) που μπορεί να επιτευχθεί στην απεικόνιση του μικροσκοπίου σάρωσης ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$M = \frac{W}{w} \quad (1)$$

Όπου:

W είναι το εύρος του ίχνους στην οθόνη του σωλήνα καθοδικών ακτίνων και w το εύρος μιας απλής γραμμής σάρωσης κατά μήκος του δείγματος.

Επειδή το W είναι σταθερό, αυξημένη μεγέθυνση επιτυγχάνεται με μείωση του w . Η αντίστροφη σχέση μεταξύ μεγέθυνσης και εύρους σάρωσης κατά μήκος του δείγματος υποδηλώνει ότι μία δέσμη ηλεκτρονίων εστιασμένη σε ένα απείρως μικρό σημείο, παρέχει άπειρη μεγέθυνση. Ωστόσο μία ποικιλία παραγόντων περιορίζει τη μεγέθυνση, που μπορεί να επιτευχθεί, στην περιοχή $10x$ έως $100.000x$.

Δείγμα και υποδοχέας δείγματος

Οι θάλαμοι δείγματος έχουν σχεδιασθεί έτσι ώστε να επιτρέπουν την ταχεία αλλαγή των δειγμάτων. Χρησιμοποιούνται αντλίες κενού μεγάλης απόδοσης για να επιτευχθεί η μείωση της πίεσης στα 10^{-3} Pa ή και χαμηλότερα. Ο υποδοχέας ή έδρανο, στα περισσότερα όργανα μπορεί να συγκρατήσει δείγματα αρκετών εκατοστών. Το έδρανο μπορεί να μετακινείται στις διευθύνσεις χ , ψ και z και να περιστρέφεται γύρω από κάθε άξονα. Κατά συνέπεια, οι επιφάνειες των περισσότερων δειγμάτων μπορούν να παρατηρούνται σχεδόν από όλες τις γωνίες.

Σύστημα κενού

Τα ηλεκτρόνια σάρωσης λειτουργούν με κενό στον θάλαμο δείγματος της τάξης των 10^{-3} Pa, αν και ορισμένα τμήματα του μικροσκοπίου πρέπει να βρίσκονται σε

διαφορετικό «κενό». Συγκεκριμένα η πίεση στο σύστημα παραγωγής δέσμης πρέπει να είναι

χαμηλότερη των 10^{-3} Pa για χρήση συμβατικών νημάτων βολφραμίου, ή μικρότερη από 10^{-3} Pa για χρήση πηγής LaB₆. Συνήθως το σύστημα παραγωγής δέσμης βρίσκεται σε ξεχωριστό κενό σε σχέση με την στήλη επιτρέποντας την μεταβολή πίεσης στον θάλαμο δείγματος.

Η σχεδίαση του συστήματος κενού είναι σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη λειτουργία του μικροσκοπίου. Γενικά είναι επιθυμητή η λειτουργία του μικροσκοπίου σε όσο το δυνατόν χαμηλότερες πιέσεις στον θάλαμο δείγματος, ώστε να μειώνεται ο αριθμός των συγκρούσεων των ηλεκτρονίων της δέσμης με τα μόρια του αέρα που έχει σαν επακόλουθο την σκέδαση της δέσμης και μείωση της διακριτικότητάς της (Skoog, 2002).

Αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με στερεά σώματα

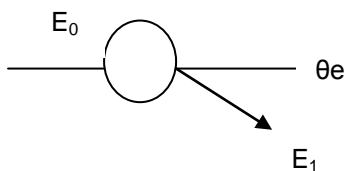
Η πολλαπλή χρησιμότητα των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων σάρωσης και του μικροδειγματολήπτη για την μελέτη στερεών οφείλεται στα πολλά είδη σημάτων που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με το στερεό. Οι αλληλεπιδράσεις ενός στερεού με μία δέσμη ηλεκτρονίων μπορούν να χωρισθούν σε δύο κατηγορίες: **τις ελαστικές** αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επηρεάζουν τις τροχιές των ηλεκτρονίων της δέσμης, χωρίς να μεταβάλλουν σημαντικά τις ενέργειές τους **και τις ανελαστικές** αλληλεπιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά μέρους ή όλης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο στερεό. Στη συνέχεια το διεγερμένο στερεό εκπέμπει δευτερογενή ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger, ακτίνες X και μερικές φορές φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος .

Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης παρουσιάζονται στην εικόνα 10.3 και περιλαμβάνουν:

1) Φόρτιση (Charging) Συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα (Για να μην συμβαίνει αυτό το δείγμα θα πρέπει να είναι αγωγίμο και συνδεδεμένο με γείωση ή να χρησιμοποιείται χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης)

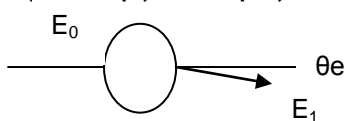
2) Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μεγαλύτερη γωνία, μικρότερη απώλεια ενέργειας)



3) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

(Μικρότερη γωνία, μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας)



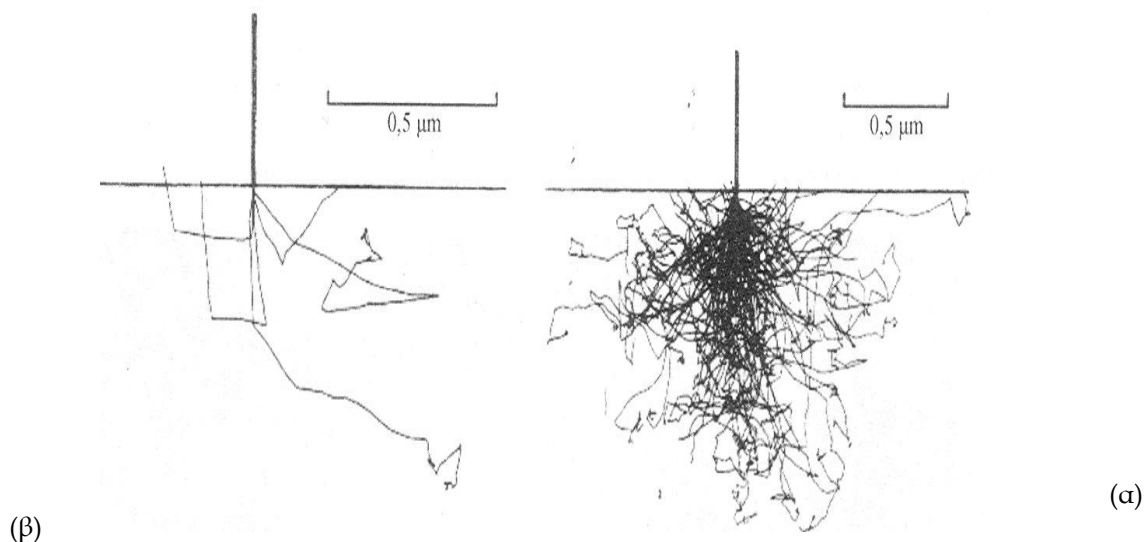
4) Θέρμανση του δείγματος

Η διεύθυνση της δέσμης στο δείγμα καθορίζεται από τις παρακάτω 4 παραμέτρους και κυρίως τις δύο τελευταίες.

- 5) Πόσα ηλεκτρόνια έχουμε στην δέσμη (emission current)
- 6) Διάμετρο της δέσμης (spot size)
- 7) Ταχύτητα / Ενέργεια των ηλεκτρονίων (accelerating voltage)
- 8) Είδος του δείγματος (Μέσος ατομικός αριθμός του δείγματος)

Ελαστική σκέδαση

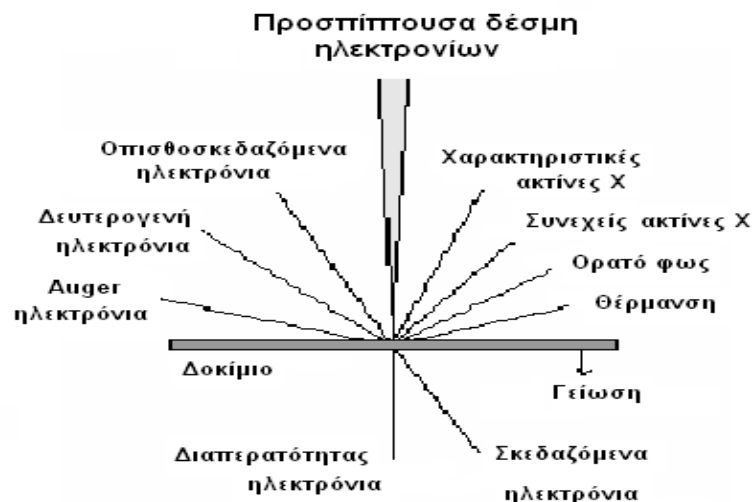
Όταν ένα ηλεκτρόνιο συγκρούεται ελαστικά με ένα άτομο, η κατεύθυνση του ηλεκτρονίου αλλάζει, αλλά η ταχύτητά του δεν επηρεάζεται σχεδόν καθόλου και έτσι η κινητική ενέργειά του παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη. Η γωνία εκτροπής για μία δεδομένη σύγκρουση είναι τυχαία και μπορεί να ποικίλει από 0° έως 180° . Στην εικόνα 14.2. παρουσιάζεται προσομοίωση της τυχαίας συμπεριφοράς 5 και 100 ηλεκτρονίων, όταν αυτά εισέρχονται σε ένα στερεό κάθετα στην επιφάνεια. Η ενέργεια της ακτίνας θεωρείται ότι είναι 20 keV, η οποία αποτελεί μία τυπική τιμή. Να σημειωθεί ότι μία τέτοια δέσμη διεσπύει σε βάθος 1,5 μm ή περισσότερο. Μερικά από τα ηλεκτρόνια χάνουν ενέργεια από ανελαστικές συγκρούσεις και παραμένουν στο στερεό. Ωστόσο η πλειονότητά τους υφίσταται πολυάριθμες συγκρούσεις με αποτέλεσμα να εξέρχονται από την επιφάνεια ως οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (εικόνα 10.3). Έχει σημασία και πρέπει να τονισθεί ότι η δέσμη των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων έχει πολύ μεγαλύτερη διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Η διάμετρος της οπισθοσκεδαζόμενης δέσμης είναι ένας από τους παράγοντες που περιορίζουν τη διακριτική ικανότητα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.



Εικόνα 10.2. Προσομοίωση τροχιών ηλεκτρονίων που δείχνουν τον όγκο σκέδασης ηλεκτρονίων 20 keV σε δείγμα σιδήρου α) 5 ηλεκτρόνια, β) 100 ηλεκτρόνια (Kellner et al., 1997).

Παραγωγή δευτερογενών ηλεκτρονίων

Έχει παρατηρηθεί ότι όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας αρκετών keV, εκπέμπονται ηλεκτρόνια ενέργειας 50 keV ή μικρότερης, από την επιφάνεια μαζί με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός αυτών των δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι γενικά ο μισός έως το ένα πέμπτο ή ακόμα λιγότερο του αριθμού των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (εικόνα 10.3). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της δέσμης ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων μέσα στο στερεό, το οποίο οδηγεί στην εκτόξευση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας με ενέργεια μερικών eV. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται από βάθος μόνο 50 έως 100 Å και εξέρχονται σε δέσμη, η οποία είναι ελαφρά μεγαλύτερη σε διάμετρο από την προσπίπτουσα δέσμη. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να εμποδιστούν να φθάσουν στον μεταλλάκτη με εφαρμογή μικρής αρνητικής πόλωσης στο περίβλημά του .



Εικόνα 10. 3: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης - δείγματος (Οξενκιουν, 2003; Κουή, 2005).

10.2. Πειραματική διαδικασία

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας FEI (εικόνα 10.4). Το συγκεκριμένο μοντέλο πληροί όλα όσα απαιτούνται σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, σύμφωνα με αυτά που περιγράφηκαν παραπάνω. Η ακόλουθη πορεία της μέτρησης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ακολουθήθηκε για όλα τα εξεταζόμενα υλικά που φαίνονται στον Πίνακα 10.1. Η πορεία της μέτρησης είχε ως εξής: τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος εισήχθη στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβολίας και έγινε έναρξη της λειτουργίας του οργάνου. Η ανάλυση της μικροδομής των δειγμάτων έγινε σε διάφορες μεγεθύνσεις που κυμαίνονταν από 50x (για

μερικά δείγματα από 25x) έως 3000x, ενώ σε ορισμένα από αυτά πραγματοποιήθηκε και ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS), για ποιοτική και ποσοστιαία στοιχειακή ανάλυση, των στοιχείων εκείνων του δείγματος που εκλύουν ακτινοβολία Χ μετά από τον βομβαρδισμό του δείγματος από τα ενεργητικά ηλεκτρόνια της δέσμης. Σε κάθε χαρακτηρισμό εφαρμόστηκε υψηλό κενό σε τάση 15kV, 25 kV και 30 kV ανάλογα με το κάθε δείγμα. Στους Πίνακες που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης SEM - EDS αναφέρεται και η τάση που εφαρμόστηκε στο συγκεκριμένο σετ μετρήσεων.



Εικόνα 10.4. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης QUANTA 200 της εταιρείας FEI.

Πίνακας 10.1.: Χαρακτηρισμός δειγμάτων χαρτιού από αρχείο ΚΚΕ με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης - Μικροανάλυση (SED/EDS)

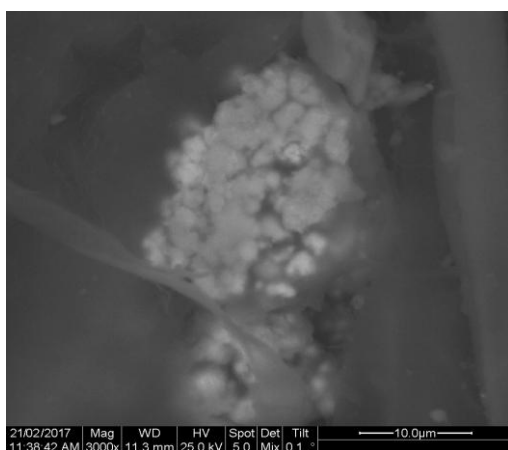
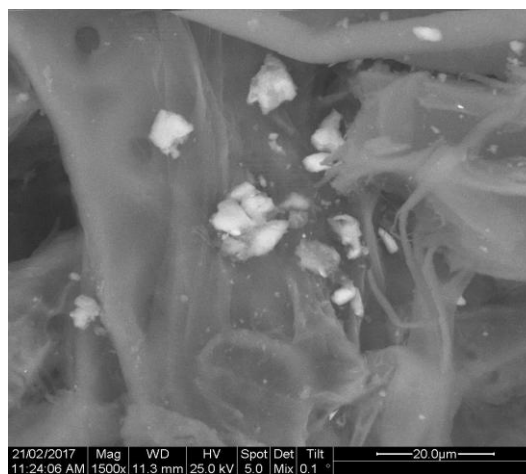
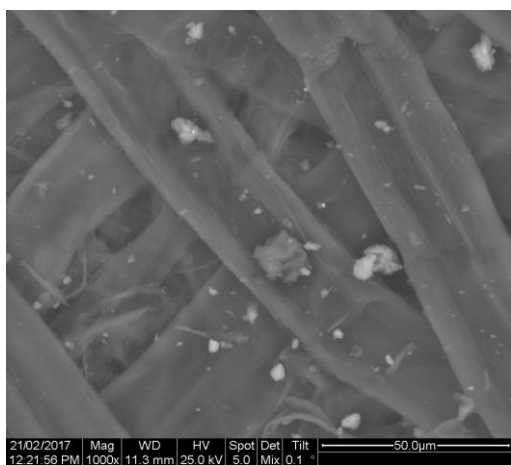
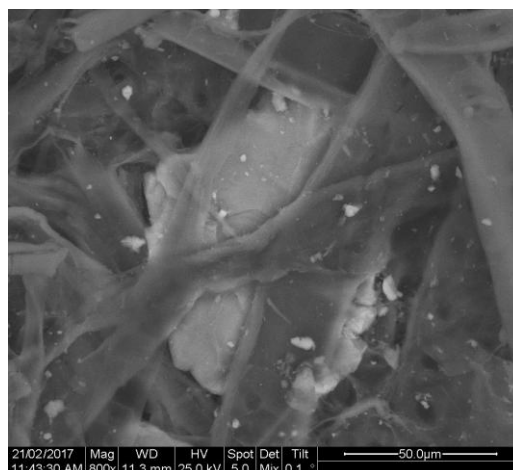
ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM/EDS)	Συνθήκες μέτρησης Τάση (kV)
1	+	25 (30 μία μέτρηση)
1A	+	25
2	+	15
2A	+	15
3	+	15
3A	+	15
4	-	-
4A	+	15
5	-	-
5A	-	-

Πίνακας 10.2. Κατάσταση δειγμάτων με βάση την χημική τους επεξεργασία

Δείγματα	Κατάσταση δειγματος Χρόνος κατασκευής	χημική επεξεργασία με διάλυμα 4% Ca(OH) ₂	χημική επεξεργασία με διάλυμα μεθυλοκυτταρίνης 0,5-0,75% (MC)	alkaline reserve of CaCO ₃
1	PH=6, 1960			
1A	PH>7	+		+
1B	PH>7	+	+	+
2	PH=4, 1945			
2A	PH>7	+		+
2B	PH=7	+	+	
3	PH=6, 1948			
3A	PH>7	+		+
3B	PH>7	+	+	+
4	PH=4, 1940			
4A	PH>7	+		+
4B	PH>7	+	+	+

10.3. Αποτελέσματα SEM/EDS - Συζήτηση των αποτελεσμάτων

Παρακάτω παρουσιάζονται επιλεγμένες φωτογραφίες των δειγμάτων χαρτιού, καθώς επίσης και η στοιχειακή ανάλυση που ελήφθησαν με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM/EDS).



Εικόνα 10.5. Φωτογραφίες δειγμάτων χαρτιού 1 σε μεγεθύνσεις 200x, 800x, 1000x, 1500x, 3000x

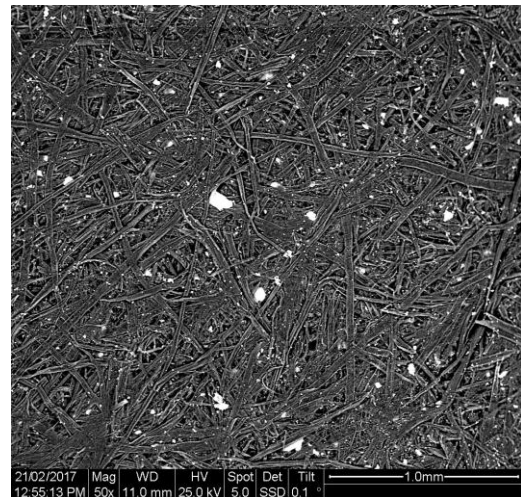
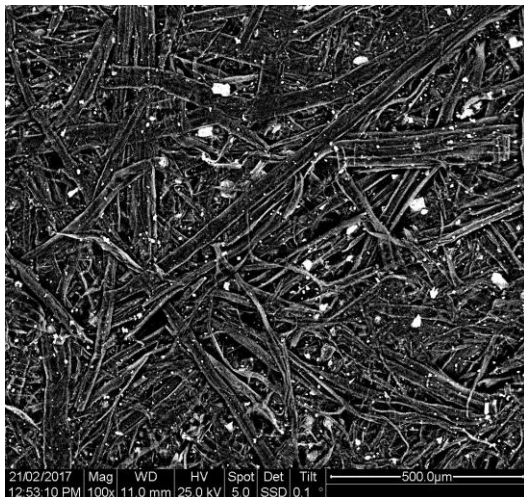
Πίνακας 10.3. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1 σε τάση 25 kV

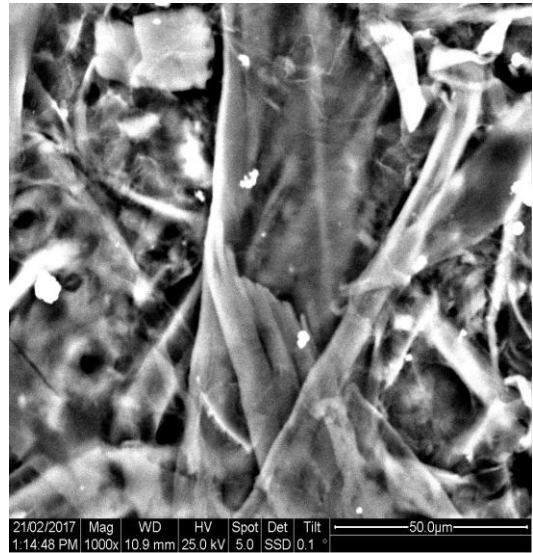
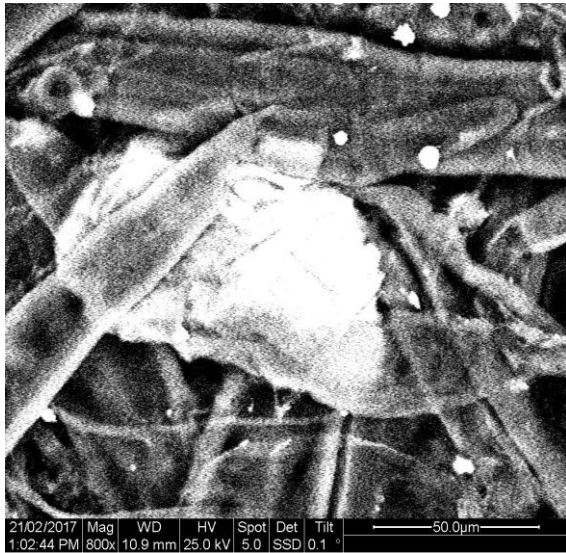
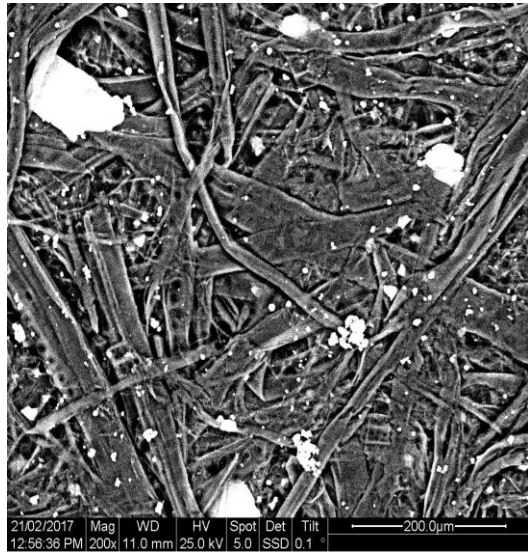
Δείγμα 1	C		O		Cu		Mg		Al		Si	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1	24.82	34.41	45.01	46.85	-	-	11.86	8.12	0.15	0.09	17.07	10.12

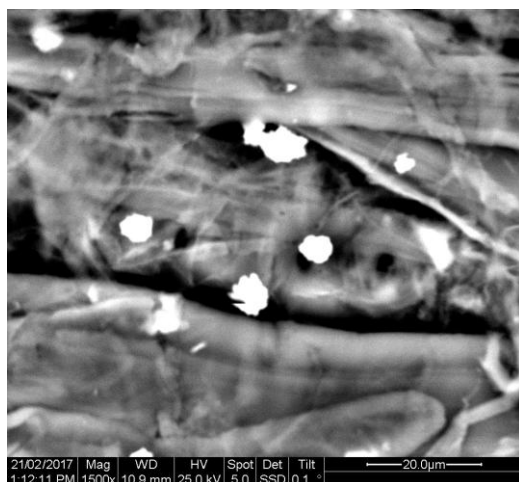
(whiterock spot 001)															
2 (whiterock spot 002)*	38.82	48.97	45.99	43.54	-	-	1.12	0.70	2.58	1.45	5.44	2.93	1.92	0.91	
3 (whiterock spot 003)	31.79	41.69	45.90	45.19	-	-	9.23	5.98	0.06	0.04	12.10	6.79	0.14	0.07	
4 (whiterock spot 004)	39.67	62.26	19.42	22.88	31.54	9.36	-	-	-	-	0.25	0.17	8.93	5.25	
5 (whiterock spot 005)	24.43	34.05	45.29	47.40	0.11	0.03	10.83	7.46	-	-	17.66	10.53	0.09	0.05	
6 (whiterock spot 006)	44.34	54.60	40.62	37.56	-	-	-	-	6.47	3.55	-	-	0.19	0.09	
7 (greyrock spot 007)	53.59	62.64	39.50	34.66	-	-	-	-	0.18	0.10	0.48	0.24	1.73	0.76	
8 (whiterock spot 008)	32.39	43.00	43.97	43.82	-	-	-	-	0.37	0.22	21.50	12.21	0.48	0.24	
M.O. spot	36.23	47.70	40.71	40.24	3.96	1.17	4.13	2.78	1.23	0.68	9.31	5.37	1.70	0.93	
9 (ina spot 010)	60.20	67.24	38.38	32.18	-	-	0.12	0.07	0.15	0.07	0.20	0.10	0.29	0.12	
Δείγμα 1	Cl		K		Ca		Fe		Na		Zn				
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%			
1 (whiterock spot 001)	0.06	0.03	-	-	0.42	0.17	0.49	0.15	-	-	-	-			
2 (whiterock spot 002)*	0.09	0.04	0.90	0.35	2.46	0.93	0.69	0.19	-	-	-	-			
3 (whiterock spot 003)	0.03	0.01	0.03	0.01	0.24	0.09	0.47	0.13	-	-	-	-			
4 (whiterock spot 004)	-	-	-	-	0.19	0.09	-	-	-	-	-	-			
5 (whiterock spot 005)	-	-	-	-	0.09	0.04	1.52	0.46	-	-	-	-			
6 (whiterock spot 006)	-	-	1.40	0.53	-	-	-	-	-	-	-	-			
7 (greyrock spot 007)	0.44	0.17	1.26	0.45	2.81	0.98	-	-	-	-	-	-			

spot 007)														
8 (whiterock spot 008)	0.04	0.02	0.08	0.03	1.16	0.46	-	-	-	-	-	-		
M.O. spot	0.08	0.03	0.46	0.17	0.92	0.35	0.40	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00		
9 (ina spot 010)	0.17	0.06	0.04	0.01	0.25	0.08	0.09	0.02	0.05	0.03	0.05	0.01		

Στην εικόνα 10.5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού μη επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1960 (δείγμα χαρτιού 1). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 50x, 200x, 800x, 1000x, 1500x, 3000x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανεμημένα ανάμεσα σε αυτές. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, Cl κ.ά. πέραν του άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.12 έως 5.37 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου.







Εικόνα 10.6. Φωτογραφίες δειγμάτων χαρτιού 1A σε μεγεθύνσεις 50x, 100x, 200x, 400x, 800x, 1000x, 1500x

Στην Εικόνα 10.6. παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1960 (δείγμα χαρτιού 1A). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 50x, 100x, 200x, 300x, 400x, 800x, 1000x, 1500x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανεμημένα ανάμεσα σε αυτές.

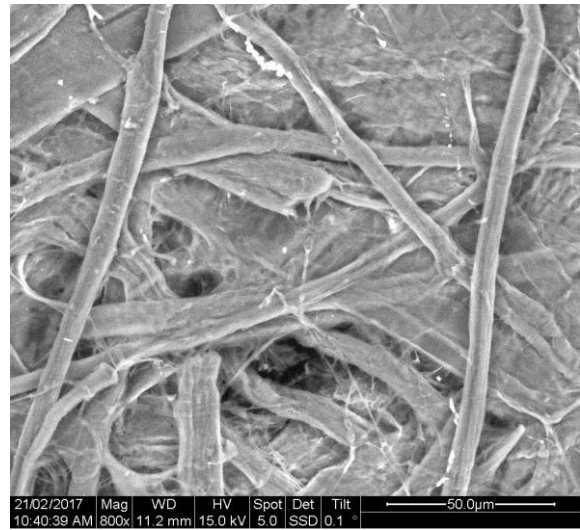
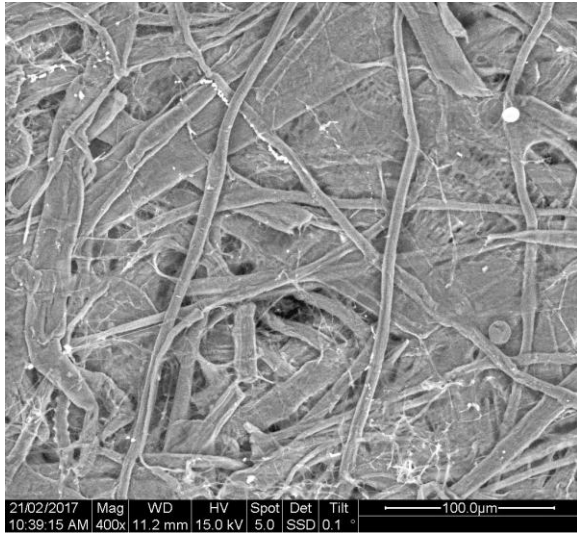
Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Mg, Al, Si, S, Ca, Fe κ.ά. πέραν του άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.02 έως 4.48 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου.

Συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα χαρτιού που δεν είχε υποστεί επεξεργασία παρατηρούμε ότι η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε λευκό έγκλεισμα δείχνει αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του Ca (από 0.35 at. % σε 2.40 at. %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO_3 που υφίσταται το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάστασή του. Το CaCO_3 εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης, ώστε να αποτελέσει προστασία στις μελλοντικές φυσικοχημικές δράσεις αποδόμησης της κυτταρίνης.

Επίσης για το ίδιο δείγμα (1A) αξίζει να σημειωθεί η διαφοροποίηση του ποσοστού συμμετοχής του Ca, ανάλογα με το σημείο που έχει εστιάσει η στοιχειακή ανάλυση. Σε μέτρηση στοιχειακής ανάλυσης σημείου πάνω στην ίνα, το ποσοστό συμμετοχής του Ca βρίσκεται 0.64 at. %, ενώ πάνω σε λευκό έγκλεισμα βρίσκεται 2.40 at. % κατά μέσο όρο.

Πίνακας 10.4. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1A σε τάση 25 Kv

Δείγμα 1A	C		O		Mg		Al	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (ina spot 003)	54.75	62.61	42.03	36.08	0.29	0.16	0.20	0.10
2 (whiterock spot 001)	22.99	32.27	45.24	47.69	12.66	8.78	0.04	0.03
3 (whiterock spot 002)	38.54	48.83	48.47	46.11	0.29	0.18	-	-
M.O. whiterock	30.77	40.55	46.86	46.90	6.48	4.48	0.02	0.02
4 (map 001)	51.75	59.51	45.50	39.28	0.48	0.27	0.16	0.08
Δείγμα 1A	Si		S		Ca		Fe	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (ina spot 003)	0.53	0.26	0.32	0.14	1.88	0.64	-	-
2 (whiterock spot 001)	18.25	10.96	-	-	0.23	0.10	0.59	0.18
3 (whiterock spot 002)	0.34	0.18	-	-	12.36	4.69	-	-
M.O. whiterock	9.30	5.57	0.00	0.00	6.30	2.40	0.30	0.09
4 (map 001)	0.90	0.44			1.21	0.42	-	-

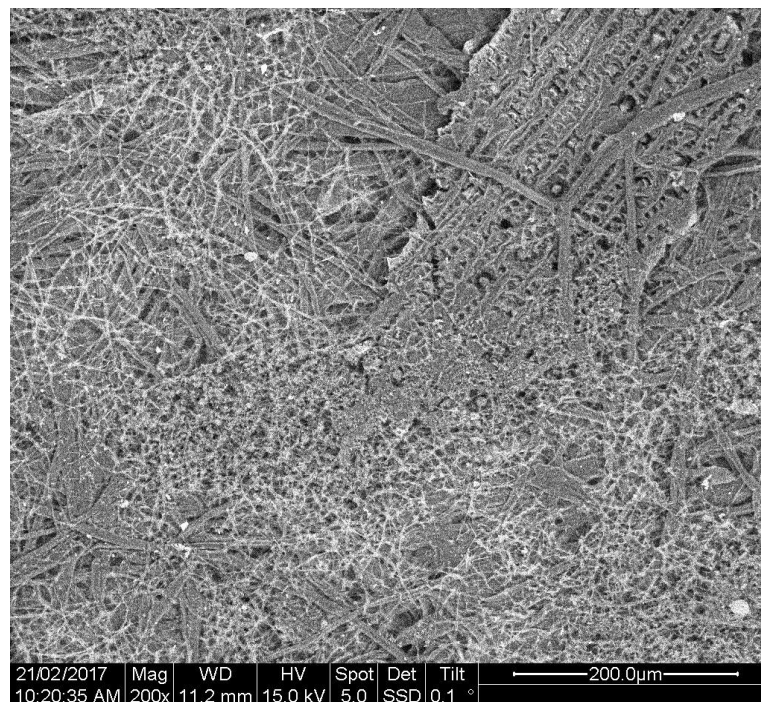


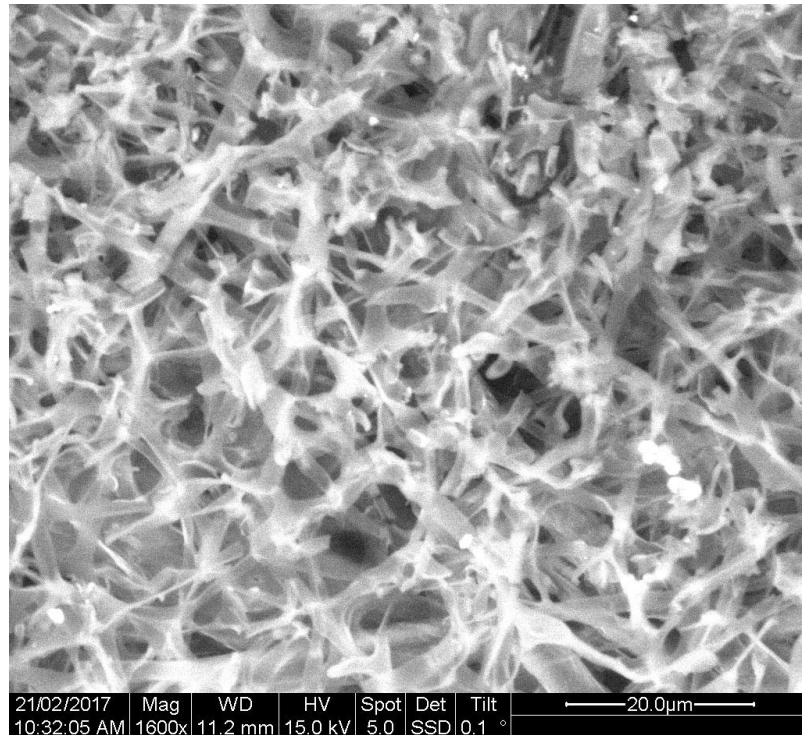
Εικόνα 10.7. Φωτογραφίες δειγμάτων χαρτιού 2 σε καθαρή περιοχή σε μεγεθύνσεις 400x, 800x

Πίνακας 10.5. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε καθαρή περιοχή σε τάση 15 kV

Δείγμα 2 Καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		S		Cl		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map x1600 001)	48.05	55.62	50.11	43.54	0.59	0.30	0.57	0.28	0.14	0.06	0.21	0.08	0.33	0.11
2 (iva x1600 spot 001)	53.89	61.24	44.70	38.13	0.51	0.26	0.31	0.15	0.13	0.06	0.19	0.07	0.26	0.09
3 (whiterock x3000 spot 001)	55.94	63.50	41.31	35.20	0.51	0.26	1.87	0.91	0.08	0.03	0.05	0.02	0.24	0.08

Στην εικόνα 10.7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού μη επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1940 (δείγμα χαρτιού 2). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 400x, 800x, 1600x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανομημένα ανάμεσα σε αυτές, πολύ λιγότερα όμως από αυτά που βρέθηκαν στα προηγούμενα δείγματα (1, 1A). Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, S, Cl και Ca πέραν του άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.02 έως 0.11 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Παρατηρούμε, όμως, ότι τα ποσοστά τους είναι πολύ μικρά.





Εικόνα 10.8. Φωτογραφίες δειγμάτων χαρτιού 2 σε περιοχή με μούχλα σε μεγεθύνσεις 200x, 1600x

Είναι εμφανής η καταστροφή των ινών της κυτταρίνης από την δραστηριότητα των μυκήτων, πριν το αρχικό υλικό απολυμανθεί με οξείδιο του αιθυλενίου (T-Gas).

Πίνακας 10.6. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε περιοχή με μούχλα σε τάση 15kV

Δείγμα 2 (μούχλα)	C		O		Al		Si		S		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x1600 spot 001)	52.46	60.21	44.61	38.43	1.51	0.77	0.55	0.27	0.24	0.10	0.64	0.22
2 (x1600 map 001)	51.07	58.79	46.23	39.95	1.25	0.64	0.65	0.32	0.27	0.12	0.53	0.18

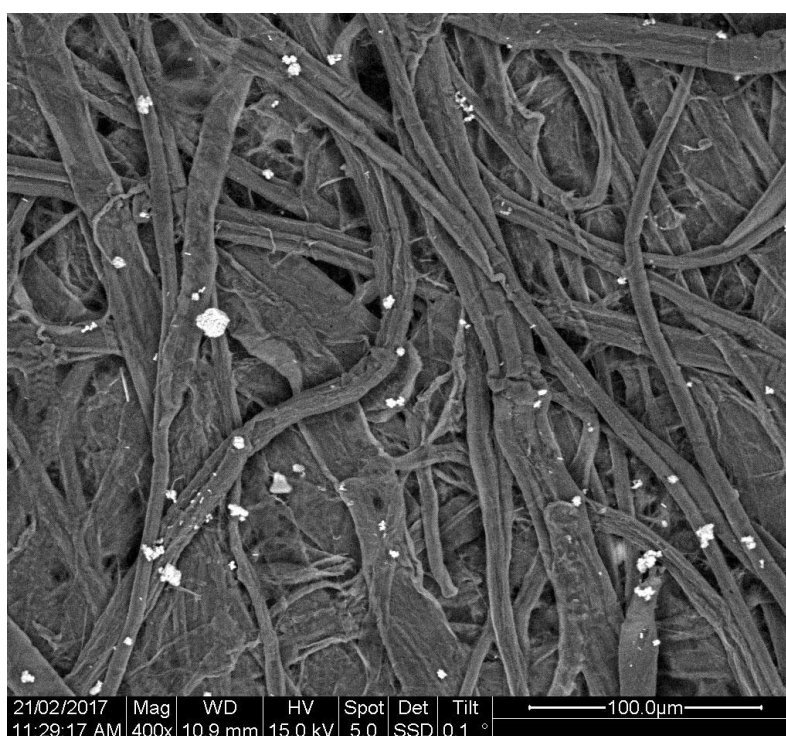
Στην εικόνα 10.8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού μη επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1940 (δείγμα χαρτιού 2) σε περιοχή, όμως που έχει αναπτυχθεί μούχλα. Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 200x, 1600x, διακρίνεται η ανάπτυξη της μούχλας. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) αλλά και επιφανείας (map) δεν έδειξε μεγάλες διαφοροποιήσεις ως προς την αντίστοιχη ανάλυση του ίδιου δείγματος σε καθαρή περιοχή (χωρίς ανάπτυξη μούχλας - πίνακας 10.5).

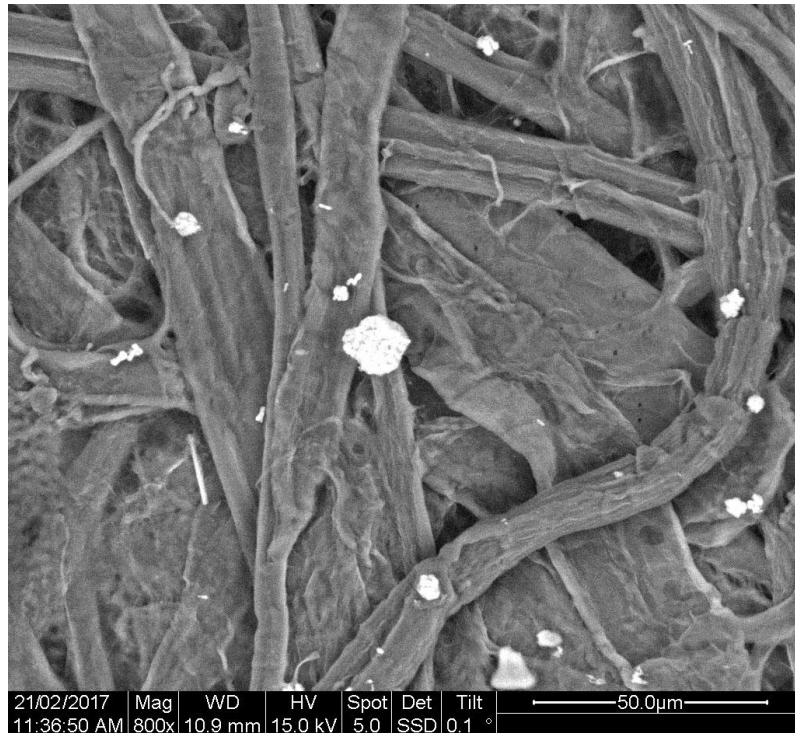
Εικόνα 10.9. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 2 σε περιοχή με λευκή λωρίδα μεγάλου μήκους σε μεγέθυνση 400x

Πίνακας 10.7. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2 σε περιοχή με λευκή λωρίδα μεγάλου μήκους σε τάση 15kV

Δείγμα 2 Λευκή λωρίδα	C		O		Al		Si		S		Cl		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (spot 001)	34.43	44.95	43.91	43.03	0.81	0.47	20.15	11.25	0.11	0.06	0.20	0.09	0.39	0.15

Στην εικόνα 10.9 παρουσιάζεται η φωτογραφία SEM χαρτιού μη επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1940 (δείγμα χαρτιού 2) σε περιοχή, με λευκή λωρίδα μεγάλου μήκους σε μεγέθυνση 400x. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) αλλά και επιφανείας (map) δεν έδειξε μεγάλες διαφοροποιήσεις ως προς την αντίστοιχη ανάλυση του ίδιου δείγματος σε καθαρή περιοχή (χωρίς ανάπτυξη μούχλας - πίνακας 10.7).





Εικόνα 10.10. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 2A σε καθαρή περιοχή σε μεγεθύνσεις 400x, 800x

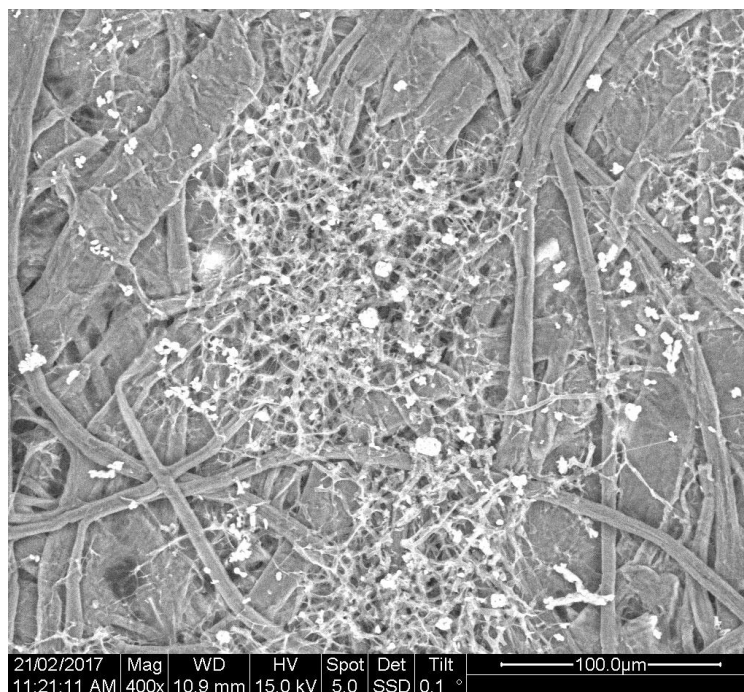
Οι ίνες της κυτταρίνης είναι συμπαγής και συνεχής, με εμφανή διασπορά CaCO_3 .

Πίνακας 10.8. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 1A σε καθαρή περιοχή σε τάση 15kV

Δείγμα 1B καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (map 001)	47.27	55.01	50.38	44.01	0.27	0.14	0.77	0.38	1.31	0.46
2 (x3000 fibre witefibe spot001)	26.66	37.44	49.91	52.63	0.14	0.09	0.21	0.12	23.08	9.72

Στην εικόνα 10.10. παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1960 (δείγμα χαρτιού 1A). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 400x, 800x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανομημένα ανάμεσα σε αυτές. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, πέραν του άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.14 έως 9.72 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου.

Συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα χαρτιού που δεν είχε υποστεί επεξεργασία παρατηρούμε ότι η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε λευκό έγκλεισμα δείχνει αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του Ca (από 0.11 at. % σε 9.72 at. %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO_3 που υφίσταται το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάστασή του. Το CaCO_3 εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης, ώστε να θυσιαστεί αυτό όταν το χαρτί εκτεθεί σε «επιθετικές» συνθήκες.



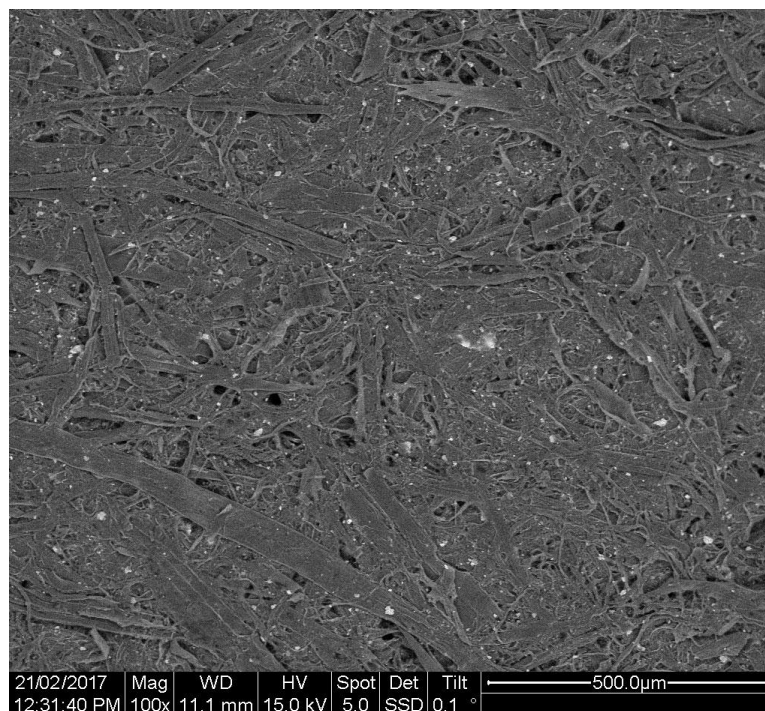
Εικόνα 10.11. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 2A σε περιοχή με μούχλα σε μεγεθύνσεις 400x, 3000x

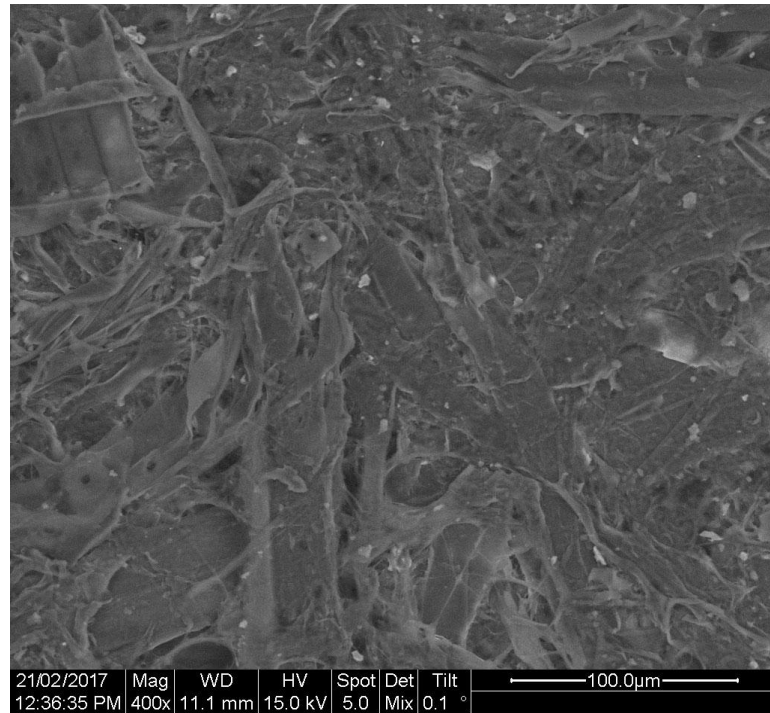
Είναι εμφανής η καταστροφή των ινών της κυτταρίνης από την δραστηριότητα των μυκήτων, πριν το αρχαικό υλικό απολυμανθεί με οξείδιο του αιθυλενίου (T-Gas) αλλά επειδή τα δείγματα έχουν υποστεί χημική επεξεργασία και διαθέτουν αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 (αυτό φαίνεται καθαρά στην Εικόνα 11, άσπρα εγκλείσματα) η περιοχή της δράσης των μυκήτων έχει γίνει αλκαλική γεγονός που ελαχιστοποιεί την δραστηριότητα της μούχλας, ακόμη και εάν αυτή ήταν ενεργή.

Πίνακας 10.9.Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 2A σε περιοχή με μούχλα σε τάση 15kV

Δείγμα 2A σε περιοχή με μούχλα	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (whitespot x3000 Spot 001)	27.75	38.60	49.62	51.82	0.44	0.27	0.30	0.18	21.89	9.13

Στην εικόνα 10.11 παρουσιάζεται η φωτογραφία SEM χαρτιού επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1945 (δείγμα χαρτιού 2A) σε περιοχή όπου έχει αναπτυχθεί μούχλα, σε μεγέθυνση 400x, 3000x. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) δεν έδειξε μεγάλες διαφοροποιήσεις ως προς την αντίστοιχη ανάλυση του ίδιου δείγματος σε καθαρή περιοχή (χωρίς ανάπτυξη μούχλας).



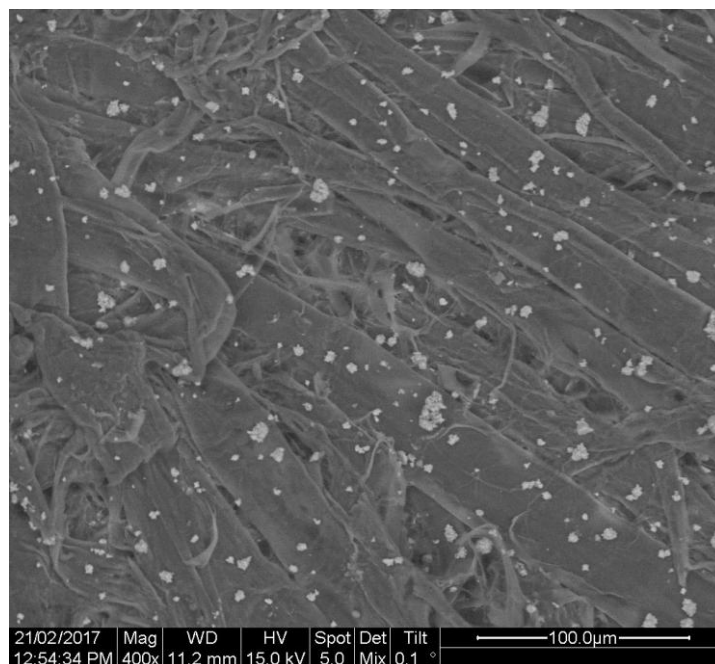
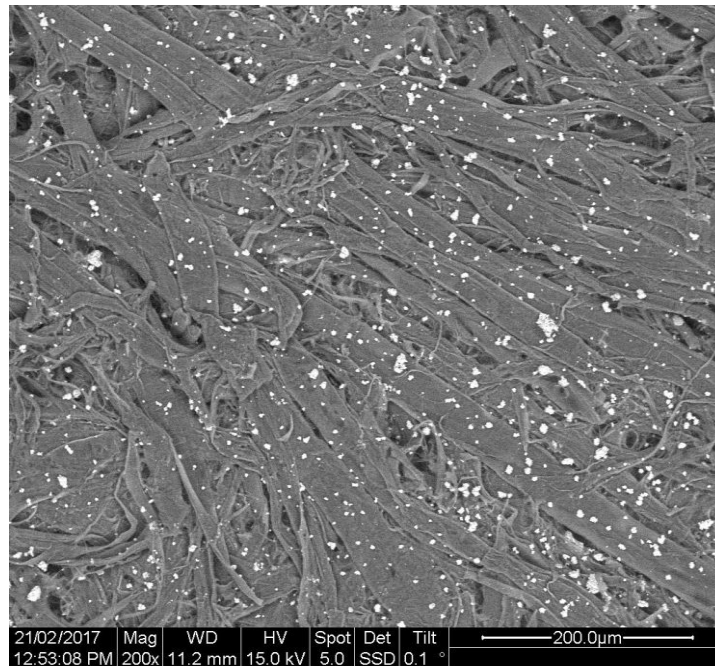


Εικόνα 10.12. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 3 σε καθαρή περιοχή σε μεγεθύνσεις 100x, 400x

Πίνακας 10.10.Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε καθαρή περιοχή σε τάση 15Kv

Δείγμα 3 καθαρή περιοχή	C		O		Na		Mg		Al	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x100 map 001)	51.97	59.63	45.45	39.16	-	-	-	-	0.74	0.38
2 (x300 whitespot 001)	43.83	54.77	38.97	36.56	0.26	0.17	0.36	0.22	5.29	2.95
3 (x3000 fiberspot 001)	55.78	63.45	41.13	35.13	-	-	-	-	0.97	0.49
Δείγμα 3 καθαρή περιοχή	Si		K		Fe		Ca			
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%		
1 (x100 map 001)	1.42	0.70	-	-	-	-	0.42	0.15		
2 (x300 whitespot 001)	7.62	4.07	2.35	0.90	1.31	0.35	-	-		
3 (x3000 fiberspot 001)	1.44	0.70	-	-	-	-	0.67	0.23		

Στην εικόνα 10.12. παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού μη επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1945, διαφορετικής ποιότητας από το δείγμα 3, 3A . Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 100x, 400x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανομημένα ανάμεσα σε αυτές. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Na, Mg, Al, Si, K, Fe, Ca πέραν των άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.15 έως 4.07 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου (πίνακας 10.10, 10.11).



Εικόνα 10.13. Φωτογραφία δειγματος χαρτιού 3A σε καθαρή περιοχή σε μεγεθύνσεις 200x, 400x

Είναι εμφανής η διασπορά του CaCO_3 στα επεξεργασμένα δείγματα της παραπάνω εικόνας 10.13 σε σχέση με την εικόνα 10.12 των μη επεξεργασμένων δειγμάτων.

Πίνακας 10.11. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3A σε καθαρή περιοχή σε τάση 15kV

Δείγμα 3Α καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x100 map 001)	48.98	56.99	47.77	41.73	0.38	0.19	0.61	0.30	2.27	0.79
2 (x3000 whitespot 001)	28.68	42.36	38.95	43.19	0.30	0.19	0.32	0.21	31.75	14.05
3 (x3000 fiberspot 001)	54.61	62.46	42.41	36.41	0.25	0.13	0.46	0.22	2.27	0.78

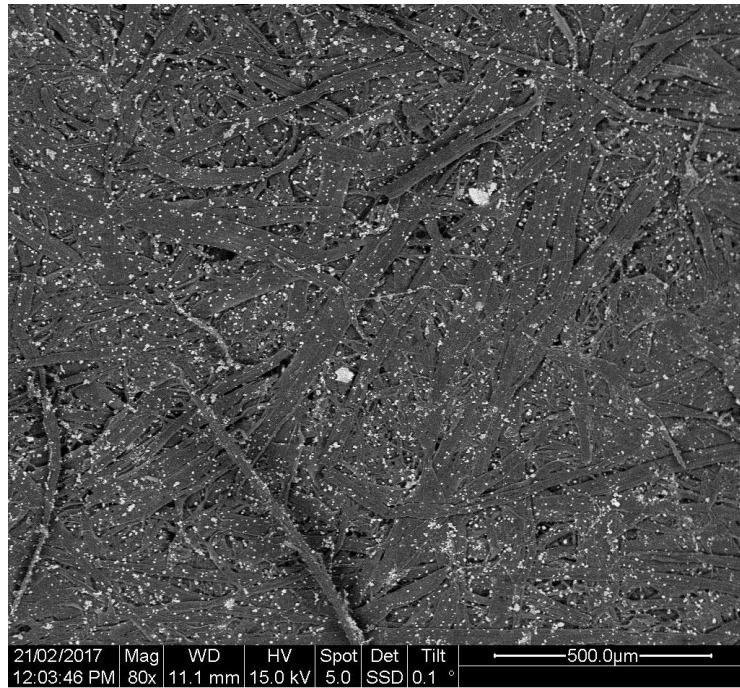
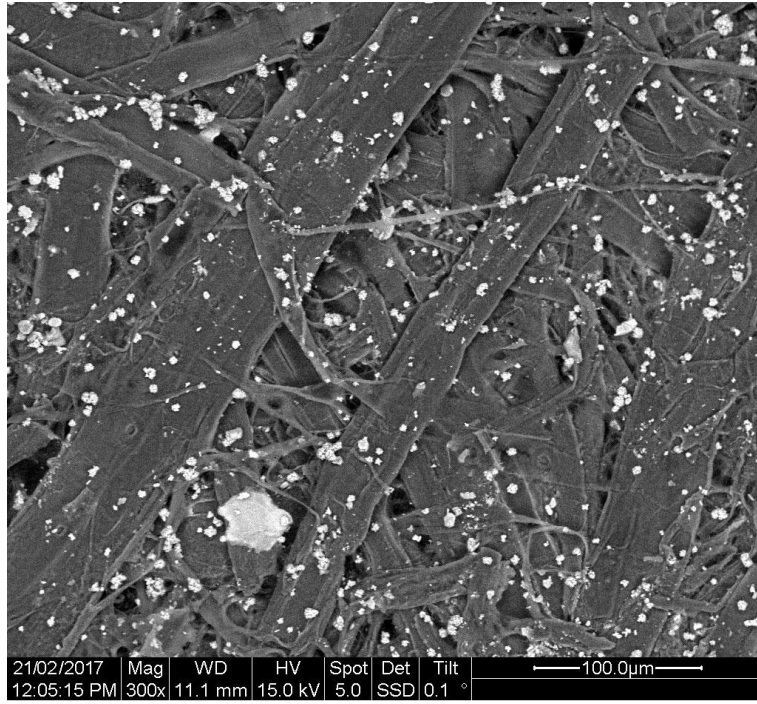
Στο Σχήμα 10.11. παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1945 (δείγμα χαρτιού 3Α). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 400x, 800x, 3000x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανομημένα ανάμεσα σε αυτές. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, πέραν του άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.13 έως 14.05 at. % κατά μέσο όρο. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου.

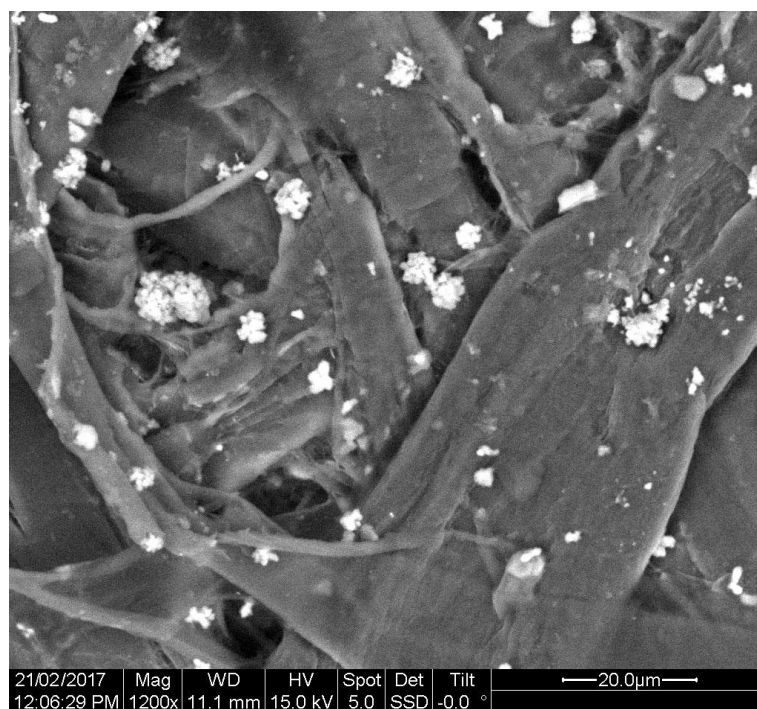
Συγκριτικά με το αντίστοιχο δείγμα χαρτιού που δεν είχε υποστεί επεξεργασία παρατηρούμε ότι η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε λευκό εγκλείσμα δείχνει αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του Ca (από 0.15 at. % σε 14.05 at. %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO_3 που υφίσταται το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάστασή του. Το CaCO_3 εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης και αποτελεί αλκαλικό απόθεμα προστασίας της κυτταρίνης από μελλοντικές φυσικοχημικές δράσεις αποδόμησης.

Γενικά μπορούμε να πούμε στο SEM τα σφάλματα που σχετίζονται με την εστίαση του αντικειμένου είναι μικρότερα λόγω του ότι η ακτινοβολία είναι μονοχρωματική με μικρό μήκος κύματος και η δέσμη έχει πολύ μικρή γωνιακή εκτροπή. Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης η επιφάνεια στερεού δείγματος σαρώνεται παλινδρομικά με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας.

Εκτός από οπτική εικόνα, στο SEM μπορούμε να πάρουμε και πληροφορίες για την σύσταση του υλικού.

Το SEM έχει μεγάλο βάθος πεδίου, δηλαδή μπορεί και εστιάζει σε μεγάλα βάθη. Έτσι εάν η περιοχή παρατήρησης έχει «υψηλά βουνά» και κατακόρυφες «πλαγιές» τότε η εικόνα του SEM είναι καλά εστιασμένη τόσο στις «κορυφές» των βουνών όσο και μέσα στις «κοιλιάδες» ενώ στο Οπτικό Μικροσκόπιο η εστίαση είναι καλή είτε μόνο στις «κορυφές» είτε στις «κοιλιάδες» αλλά όχι και στις δυο. Αυτό φαίνεται και σε όλες τις φωτογραφίες των δειγμάτων που αναλύθηκαν (Όξενκιουν 2003, Κουή 2005, Mavrantonis et al., 2022; Panda, 2021)





Εικόνα 10.14. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 4A σε καθαρή περιοχή σε μεγεθύνσεις 80x 100x, 300x

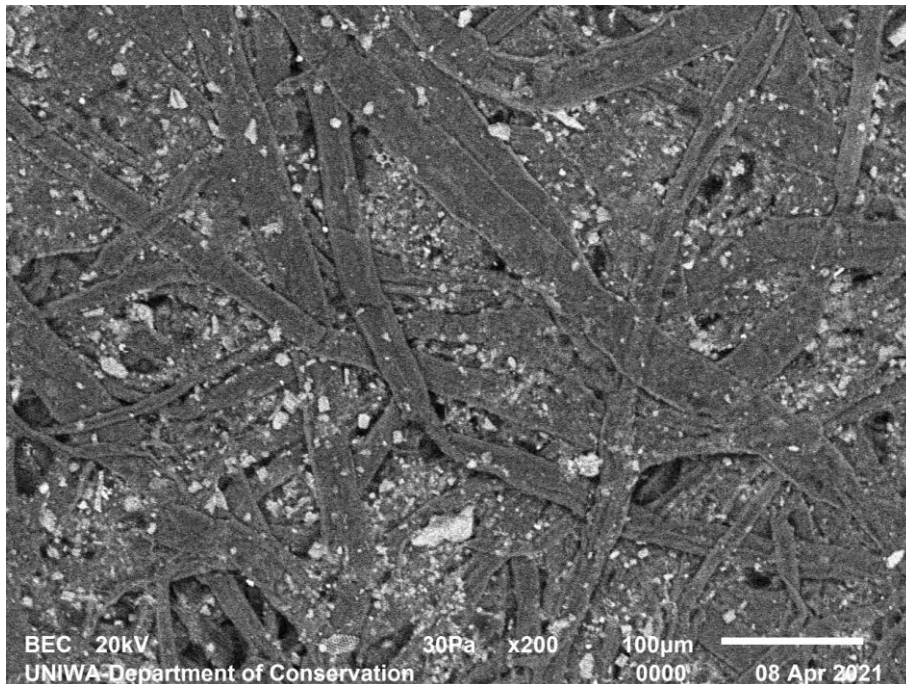
Πίνακας 10.12. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4A σε καθαρή περιοχή σε τάση 15kV

Δείγμα 4A σε καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x80 map 001)	46.72	55.30	47.76	42.44	0.81	0.43	1.10	0.56	3.62	1.28
2 (x3000 whitespot 001)	28.85	39.43	50.70	52.01	0.47	0.29	0.50	0.29	19.48	7.98

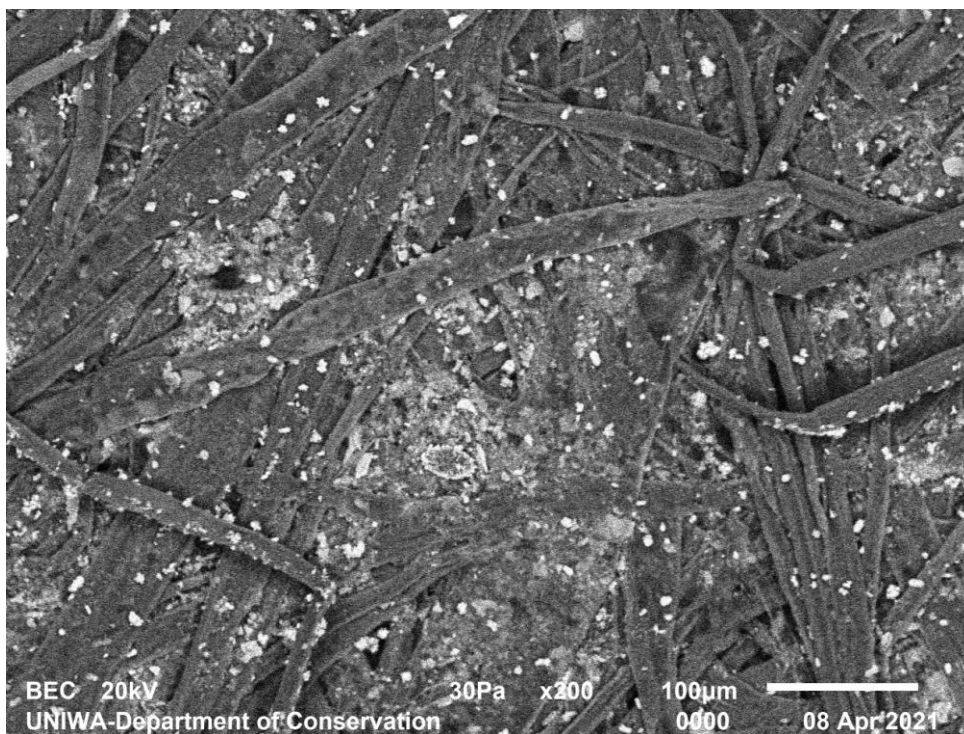
Στην εικόνα 10.14 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM χαρτιού επεξεργασμένου από τη δεκαετία του 1940 (δείγμα χαρτιού 4A). Στις φωτογραφίες μεγεθύνσεων 80x 100x, 300x, διακρίνονται οι ίνες της κυτταρίνης και λευκά εγκλείσματα διάφορων μεγεθών κατανομημένα ανάμεσα σε αυτές. Η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε αυτά αλλά και επιφανείας (map) έδειξε ύπαρξη διαφόρων χημικών στοιχείων όπως Al, Si, Ca, πέραν των άνθρακα και οξυγόνου που αποδίδονται κατά κύριο λόγο στην κυτταρίνη, σε ποσοστά από 0.29 έως 7.98 at. %. Τα στοιχεία αυτά αποδίδονται σε (i) άλατα από επιμολύνσεις του χαρτιού αλλά και (ii) άλατα της σύστασης του χαρτιού της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου (πίνακας 10.12).

Όπως και στα υπόλοιπα δείγματα χαρτιού, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία παρατηρούμε ότι η στοιχειακή ανάλυση σημείων (spot) πάνω σε λευκό εγκλείσμα δείχνει υψηλό ποσοστό συμμετοχής του Ca (7.98 at. %). Αυτό αποδίδεται στην επεξεργασία με CaCO_3 που υφίσταται το χαρτί για τη συντήρηση και αποκατάστασή του. Το CaCO_3 εισάγεται στη δομή της κυτταρίνης, ώστε να θυσιαστεί αυτό όταν το χαρτί εκτεθεί σε «επιθετικές» συνθήκες.

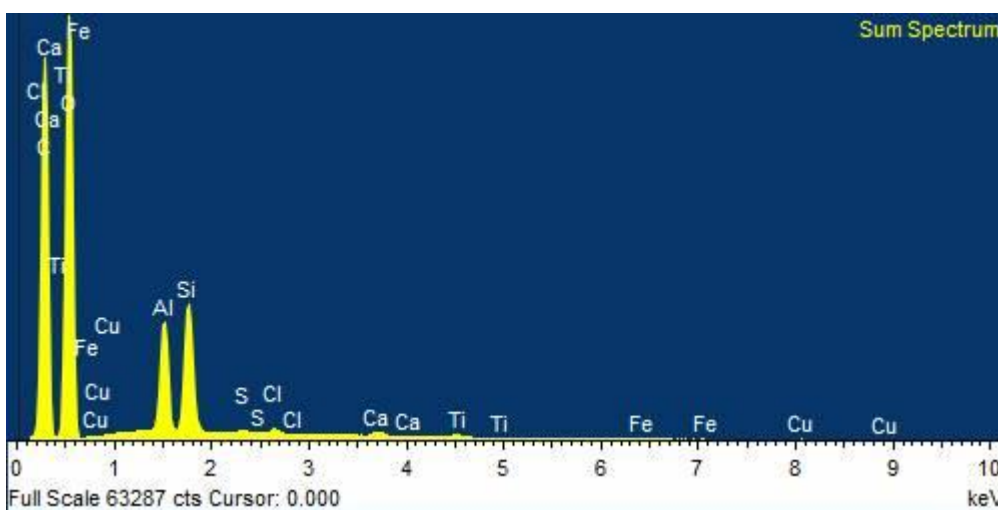
Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι αναλύσεις στα ίδια δείγματα που έγιναν τέσσερα χρόνια μετά στο Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής και θα παρουσιάσουμε μόνο την ποσοτική ανάλυση σε τέσσερα από αυτά, τα 3, 3 A, 4, 4 A.



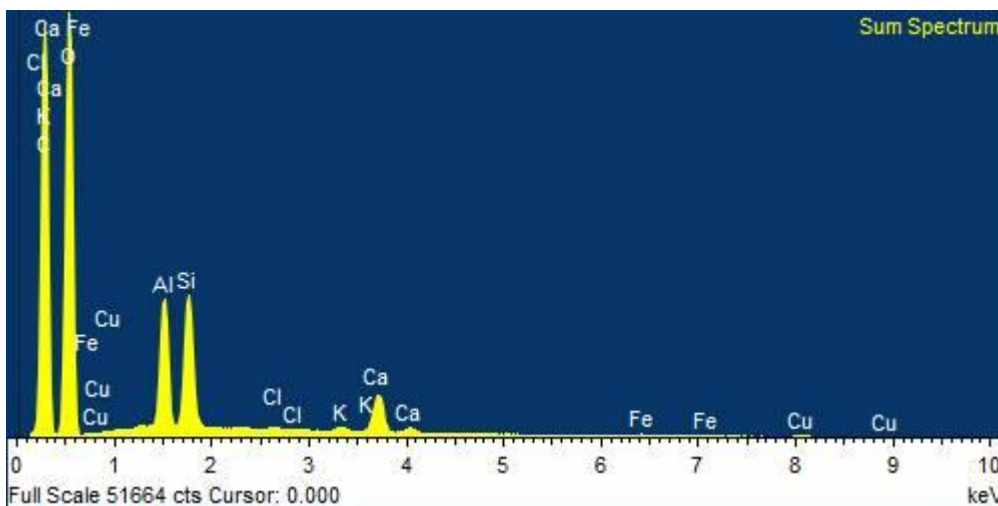
Εικόνα 10.15. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 3 σε καθαρή περιοχή σε μεγέθυνση 200x



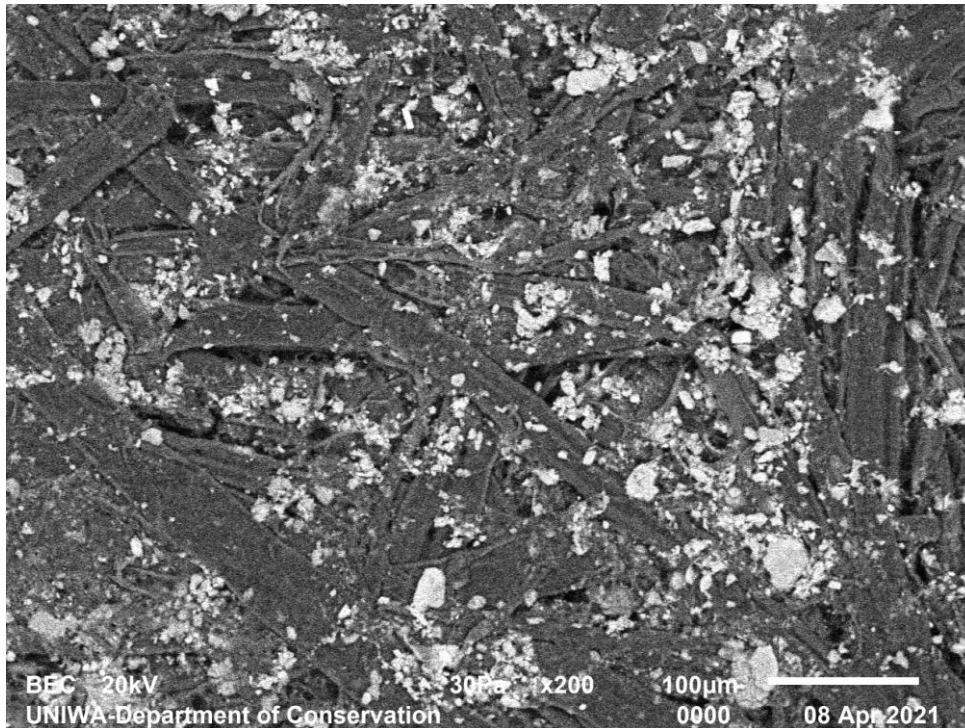
Εικόνα 10.16. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 3 A σε καθαρή περιοχή σε μεγέθυνση 200x



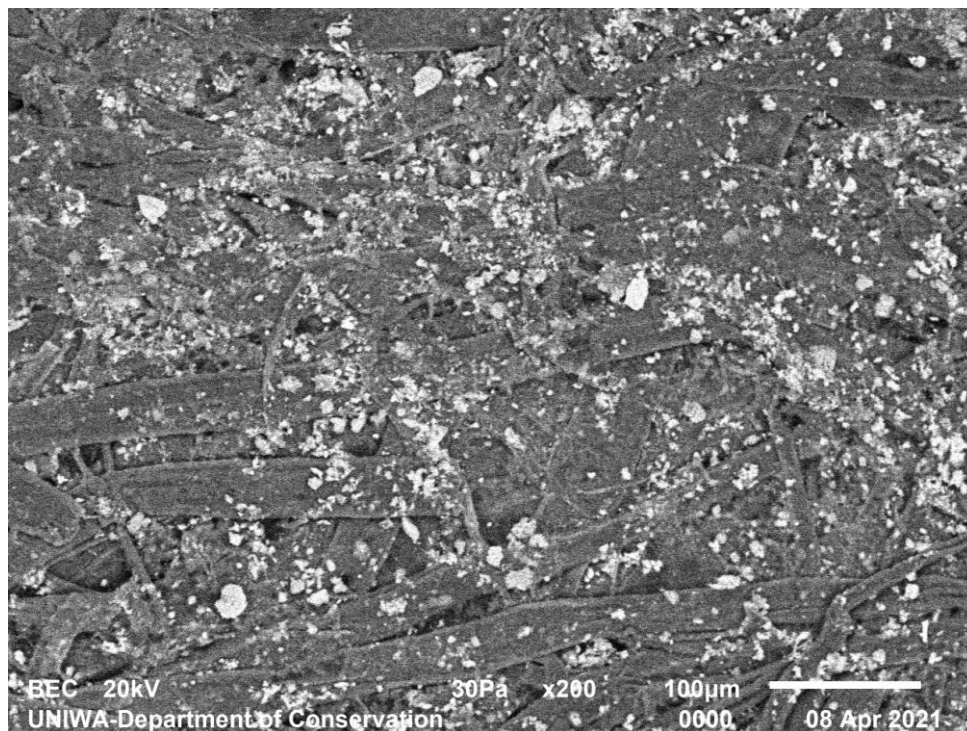
Εικόνα 10.17. Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3 σε τάση 20k



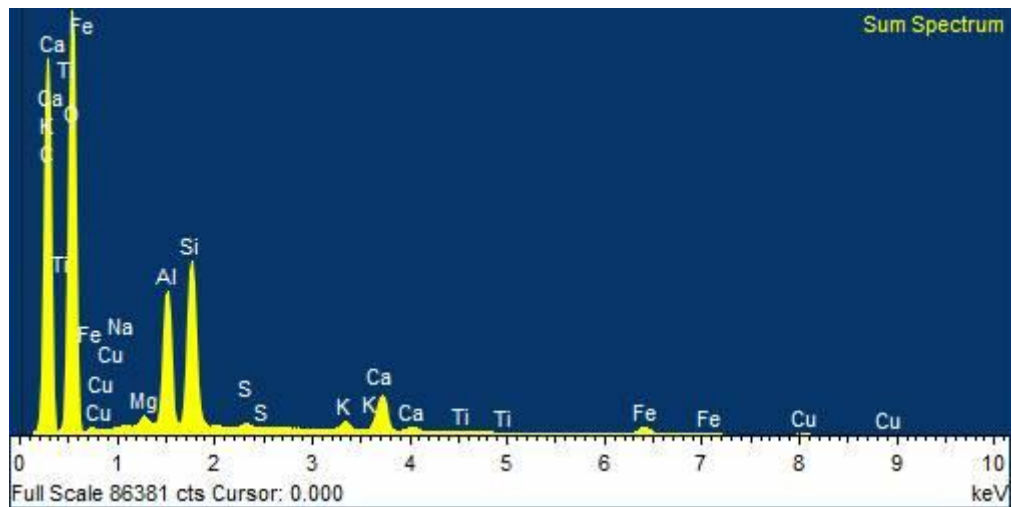
Εικόνα 10.18. Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3A σε τάση 20Kv
Η κορυφή του Ca λόγω χημικής επεξεργασίας είναι εμφανής



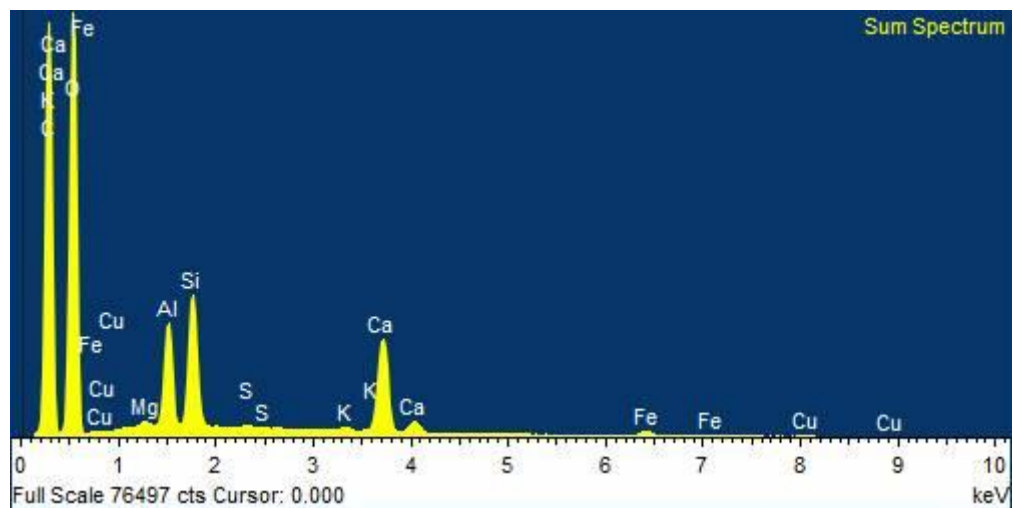
Εικόνα 10.19. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 4 σε καθαρή περιοχή σε μεγέθυνση 200x



Εικόνα 10.20. Φωτογραφία δείγματος χαρτιού 4A σε καθαρή περιοχή σε μεγέθυνση 200x



Εικόνα 10.21. Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4 σε τάση 20Kv



Εικόνα 10.22. Φασματομετρική στοιχειακή ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4A σε τάση 20Kv

Η κορυφή του Ca λόγω χημικής επεξεργασίας είναι εμφανής.

Πίνακας 10.13. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 3A σε καθαρή περιοχή σε τάση 15kV

Δείγμα 3A καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x100 map 001)	48.9	56.9	47.7	41.70	0.36	0.18	0.58	0.29	2.26	0.75
2 (x3000 whitespot 001)	28.61	42.3	38.9	43.16	0.29	0.15	0.29	0.19	31.65	13.9
3 (x3000 fiberspot 001)	54.61	62.46	42.41	36.40	0.20	0.10	0.41	0.21	2.21	0.75

Πίνακας 10.14. Στοιχειακή Ανάλυση SEM/EDS για το δείγμα 4A σε καθαρή περιοχή σε τάση 15kV

Δείγμα 4A σε καθαρή περιοχή	C		O		Al		Si		Ca	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
1 (x80 map 001)	46.70	55.00	47.73	42.40	0.76	0.39	0.98	0.51	3.58	1.21
2 (x3000 whitespot 001)	28.79	39.38	50.69	51.97	0.44	0.22	0.45	0.26	19.32	7.88

Η στοιχειακή των ίδιων δειγμάτων μετά από τέσσερα χρόνια δείχνει ότι οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην διατήρηση του αλκαλικού αποθέματος CaCO_3 , το αλκαλικό απόθεμα είναι ισχυρό, αντέχει και δρα στην καταπολέμηση των ενδογενών παραγόντων της μικροδομής του χαρτιού που το υποβαθμίζουν, εδώ συγκεκριμένα φαίνεται στο Al και στο Si.

10.4. Συμπεράσματα SEM/EDS

Από τις φωτογραφίες SEM αλλά και από τη στοιχειακή ανάλυση τόσο σημείων (spot) όσο και επιφανείας (map) προκύπτουν τα γενικά συμπεράσματα που φαίνονται παρακάτω:

- Ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού, χρονολογία αλλά και σύσταση, παρατηρούμε διαφορετικές ποσότητες εγκλεισμάτων.
- Ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού, χρονολογία αλλά και σύσταση, παρατηρούμε διαφορετική σύσταση εγκλεισμάτων.

- Όλα τα δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί επεξεργασία για την αποκατάσταση και συντήρησή τους (1A, 2A, 3A, 4A) εμφανίζουν υψηλά ποσοστά at % για το Ca. Συγκεντρωτικά παρουσιάζεται ο ακόλουθος πίνακας.

Πίνακας 10.13. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης σημείων (spot) πάνω σε εγκλείσματα ως προς το at % Ca

Δείγμα	at % Ca
1	0.35
1A	2.40
2	0.11
2A	9.72
3	0.15
3A	14.05
4A	7.98

- Είναι εμφανής η καταστροφή των ινών της κυτταρίνης από την δραστηριότητα των μυκήτων, πριν το αρχεϊκό υλικό απολυμανθεί με οξείδιο του αιθυλενίου (T-Gas). Όπου δεν υπάρχει δράση μυκήτων σε καθαρές περιοχές οι ίνες της κυτταρίνης είναι συμπαγής και συνεχής. Στα δείγματα που έχουν υποστεί χημική επεξεργασία και διαθέτουν αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 (αυτό φαίνεται καθαρά στην Εικόνα 11, άσπρα εγκλείσματα) η περιοχή της δράσης των μυκήτων έχει γίνει αλκαλική γεγονός που ελαχιστοποιεί την δραστηριότητα της μούχλας, ακόμη και εάν αυτή ήταν ενεργή.
- Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σημείων (spot) σε δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί επεξεργασία για την αποκατάσταση και συντήρησή τους (1A, 2A, 3A, 4A) παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση στα ποσοστά at % για το Ca ανάλογα με το σημείο που έχει γίνει η ανάλυση (πάνω σε λευκό εγκλείσμα ή στην περιοχή των ινών). Συγκεντρωτικά παρουσιάζεται ο ακόλουθος πίνακας.

Πίνακας 10.14. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης σημείων (spot) πάνω σε εγκλείσματα και σε περιοχή ινών ως προς το at % Ca για δείγματα χαρτιού, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία

Δείγμα	at % Ca		
	Map	Spot σε περιοχή ινας	Spot σε λευκό εγκλείσμα
1A	0.42	0.64	2.40
2A	0.46	-	9.72
3A	0.79	0.78	14.05
4A	1.28	-	7.98

- Τα αποτελέσματα από τις φωτογραφίες SEM αλλά και από τη στοιχειακή ανάλυση τόσο σημείων (spot) όσο και επιφανείας (map) βρίσκονται σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Συγκεκριμένα, (i) η παρουσία Ca σε αυξημένα ποσοστά at % στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία για τη συντήρηση και αποκατάστασή τους, όπως αυτή προσδιορίζεται από τη στοιχειακή ανάλυση στο SEM επιβεβαιώνεται και στα ακτινοδιαγράμματα του XRD, όπου σε αυτά τα δείγματα εμφανίζονται οι κορυφές του CaCO₃ (εικόνες 11.4,11.6,11.8,11.10,11.13, Πίνακας 11.3) και (ii) η παρουσία των λοιπών χημικών στοιχείων (π.χ. Al, Si, S, Cl κ.ά.) όπως αυτή προσδιορίζεται από τη στοιχειακή ανάλυση στο SEM επιβεβαιώνεται και στα ακτινοδιαγράμματα του XRD και αποδίδεται σε διάφορα άλατα που προέρχονται είτε από τη σύσταση του χαρτιού, είτε από επιμολύνσεις του χαρτιού.
- Η στοιχειακή των ίδιων δειγμάτων μετά από τριάντα χρόνια δείχνει ότι οι συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην διατήρηση του αλκαλικού αποθέματος CaCO₃ , το αλκαλικό απόθεμα είναι ισχυρό, αντέχει και δρα στην καταπολέμηση των ενδογενών παραγόντων της μικροδομής του χαρτιού που το υποβαθμίζουν, εδώ συγκεκριμένα φαίνεται στο Al και στο Si.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΧΑΡΤΙΟΥ ΜΕΣΩ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XRD)

11.1. Αρχή της μεθόδου - Πειραματική διαδικασία

Το φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων Χ έχει προσφέρει μία μεγάλη ποικιλία σπουδαίων πληροφοριών στην επιστήμη και την βιομηχανία. Για παράδειγμα ότι είναι γνωστό σήμερα σχετικά με τη διάταξη και τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά, έχει προσδιορισθεί άμεσα με μελέτες περίθλασης. Επιπλέον παρόμοιες μελέτες οδήγησαν στην πληρέστερη κατανόηση των φυσικών ιδιοτήτων μετάλλων, πολυμερών υλικών και άλλων στερεών σωμάτων. Η περίθλαση ακτίνων Χ έχει σήμερα πρωταρχική σημασία για την διεκρίνηση των δομών πολύπλοκων φυσικών προϊόντων, όπως τα στεροειδή, οι βιταμίνες και τα αντιβιοτικά (Κουή κά., 2003).

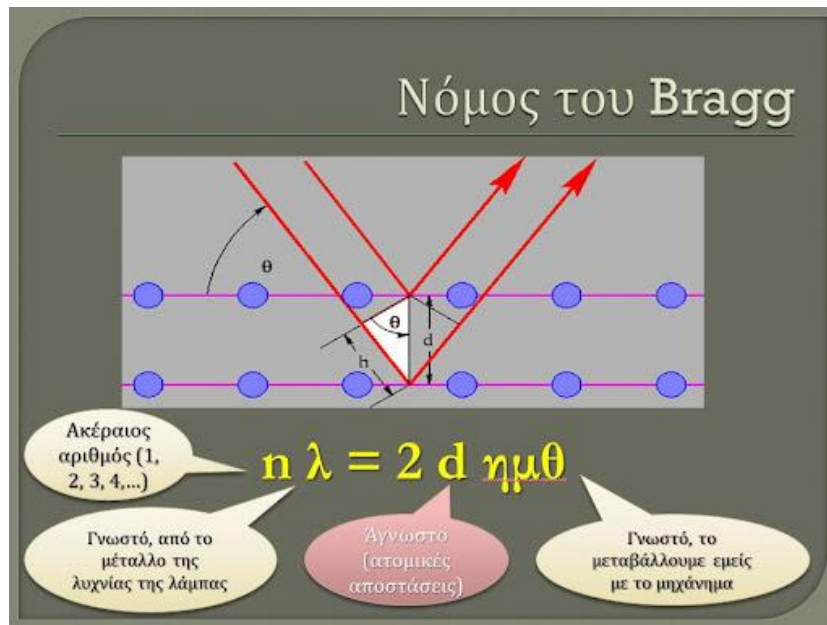
Η περίθλαση ακτίνων Χ παρέχει μία απλή και πρακτική μέθοδο για την ποιοτική ταυτοποίηση κρυσταλλικών ενώσεων. Η τεχνική περίθλασης ακτίνων Χ από υλικά σε μορφή σκόνης είναι μοναδική διότι αποτελεί τη μοναδική αναλυτική τεχνική, η οποία μπορεί να δώσει ποιοτικές και ποσοτικές πληροφορίες ως προς το είδος των ενώσεων που υπάρχουν σε ένα στερεό δείγμα. Για παράδειγμα με ανάλυση σκόνης μπορεί να προσδιορισθεί η περιεκτικότητα σε KBr και NaCl σε στερεό μίγμα των δύο ενώσεων. Οι άλλες αναλυτικές τεχνικές παρέχουν μόνο την περιεκτικότητα του δείγματος σε K^+ , Na^+ , Cl^- και Br^- .

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης των ακτίνων Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως, εάν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του αυθεντικού δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη (Οξενκιουν, 2003).

Για τα κρυσταλλικά υλικά η περίθλαση ακτινοβολίας αποτελεί μία από τις πλέον ικανές μεθόδους χαρακτηρισμού της κρυσταλλικής δομής των υλικών και μπορεί να αποκαλύψει το μέγεθος των κρυστάλλων, μικροσκοπικές καταπονήσεις, καθώς και την ποσοτική ανάλυση των φάσεων. Βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ , των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του νόμου του Bragg.

Σύμφωνα με τον νόμο του Bragg όταν μία δέσμη ακτίνων Χ προσκρούει στην επιφάνεια ενός κρυστάλλου με κάποια γωνία θ , ένα τμήμα της σκεδάζεται από το επιφανειακό στρώμα των ατόμων. Το μη σκεδαζόμενο τμήμα της δέσμης εισέρχεται στο δεύτερο στρώμα των ατόμων, όπου και πάλι ένα τμήμα σκεδάζεται και το υπόλοιπο εισέρχεται στο τρίτο στρώμα (εικόνα 11.1). Το αθροιστικό αποτέλεσμα της σκέδασης αυτής από τα τακτικά χωροθετημένα κέντρα του κρυστάλλου είναι η

περίθλαση της δέσμης, όπως περίπου συμβαίνει κατά την πρόσπτωση ορατής ακτινοβολίας σε ένα περιθλαστικό φράγμα. Οι προϋποθέσεις για περίθλαση των ακτίνων X είναι: (1) οι αποστάσεις μεταξύ των στρωμάτων των ατόμων να είναι περίπου ίδιες με το μήκος κύματος ακτινοβολίας και (2) τα κέντρα σκέδασης να κατανέμονται στον χώρο με υψηλή κανονικότητα (Echlin, 2009).



Εικόνα 11.1. Περίθλαση των ακτίνων X από έναν κρύσταλλο (Echlin, 2009 ; Κοΰη, 2005; Οξενκιουν 2003).

Το 1912 ο W.L. Bragg παρουσίασε την περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους με τον τρόπο που απεικονίζεται στην εικόνα 11.1. Η στενή δέσμη ακτινοβολίας προσπίπτει στην επιφάνεια του κρυστάλλου υπό γωνία θ . Η σκέδαση είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με τα άτομα στα σημεία O, P και R. Εάν ισχύει ότι :

$$AP + PC = n \lambda \quad (1)$$

όπου n είναι ένας ακέραιος, η σκεδαζόμενη ακτινοβολία θα βρίσκεται σε φάση στα σημεία OCD και ο κρύσταλλος θα φαίνεται ότι ανακλά την ακτινοβολία X. Ισχύει όμως η σχέση :

$$AP + PC = d \sin \theta \quad (2)$$

όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (στρωμάτων) του κρυστάλλου. Έτσι η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή της δέσμης για την γωνία θ δίνεται από την σχέση :

$$n \lambda = d \sin \theta \quad (3)$$

Η εξίσωση (3) είναι γνωστή ως εξίσωση του Bragg και είναι θεμελιώδους σημασίας. Να σημειωθεί ότι οι ακτίνες X εμφανίζονται να ανακλώνται από τον κρύσταλλο, μόνο όταν η γωνία πρόσπτωσης ικανοποιεί την σχέση (Echlin,2009):

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

Σε κάθε άλλη γωνία η συμβολή είναι καταστρεπτική .

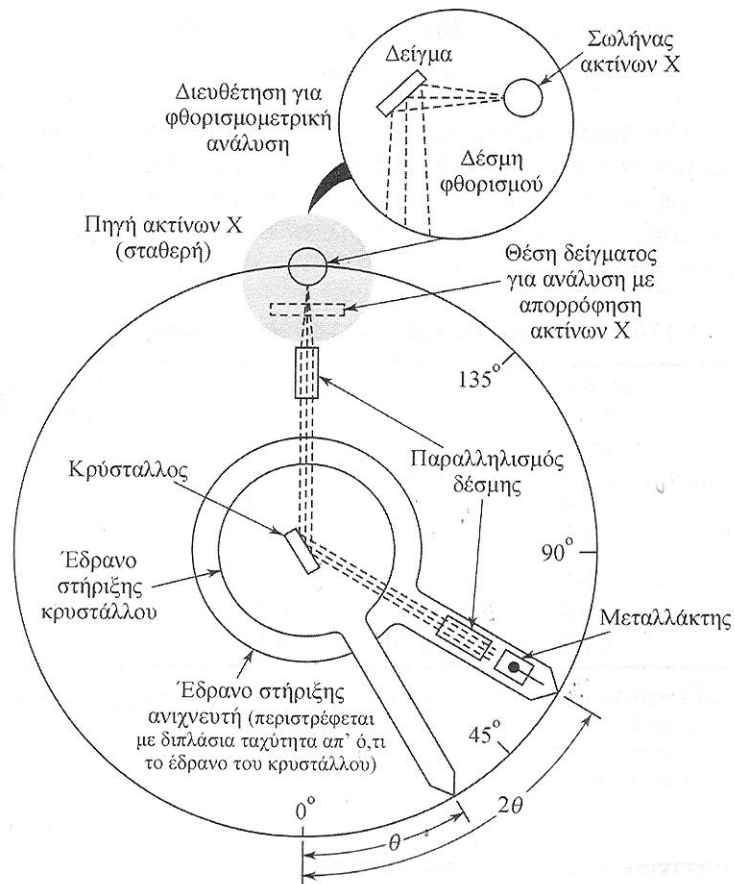
Οι προσδιορισθείσες αποστάσεις d είναι χαρακτηριστικές για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία. Η ένταση της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποιότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ .

Η περίθλαση των ακτίνων X είναι δυνατή επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι συγκρίσιμο με τις διαστάσεις των βασικών μονάδων των κρυστάλλων. Η τυπική διάταξη παρουσιάζεται στην εικόνα 11.2. Ως πηγή ακτινοβολίας ακτίνων X χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W, ενώ η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού. Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία X να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του φθορισμού. Η αρχή λειτουργίας του φίλτρου στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου. Τα απλά φίλτρα απορροφούν την ανεπιθύμητη ακτινοβολία της πηγής και τοποθετούνται στο παράθυρο της λυχνίας [131]. Ο ανιχνευτής που είναι ο τελικός αποδέκτης της περιθλώμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο ως άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος. Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μία περιοχή από 0-90° συνήθως και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2 (Goldstein,1981).

Η ακτινοβολία αφού διέλθει από το μονοχρωμάτορα και την εστιακή γραμμή, προσπίπτει στο δείγμα. Η περιθλώμενη από το δείγμα ακτινοβολία αφού διέλθει από μία σειρά σχισμών καταλήγει στον ανιχνευτή. Η ενίσχυση της ακτινοβολίας για μία δεδομένη γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X ως προς δείγμα, γίνεται αντιληπτή με καταγραφή υψηλής έντασης από τον ανιχνευτή (Skoog, et al.,2002).

Για αναλυτικές μελέτες περίθλασης, το υλικό λειοτριβείται μέχρις ότου μετατραπεί σε λεπτή ομοιογενή σκόνη . Το μέγεθος και η ομοιομορφία των κόκκων επηρεάζουν τη διαχωριστική ικανότητα της μέτρησης. Μία καλή κοκκομετρία είναι

εκείνη που βρίσκεται κάτω από τα 25 μm . Έτσι όταν μία δέσμη ακτίνων X διέλθει μέσω του υλικού, αναμένεται ότι ένας σημαντικός αριθμός σωματιδίων θα είναι προσανατολισμένα έτσι, ώστε να ικανοποιούν τη συνθήκη Bragg, για ανάκλαση από κάθε δυνατή απόσταση μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων (Kellner, 1997).



Εικόνα 11.2. Μονοχρωμάτορας ακτίνων X με τον ανιχνευτή (Skoog, 2002).

11.2. Αποτελέσματα XRD - Συζήτηση των αποτελεσμάτων

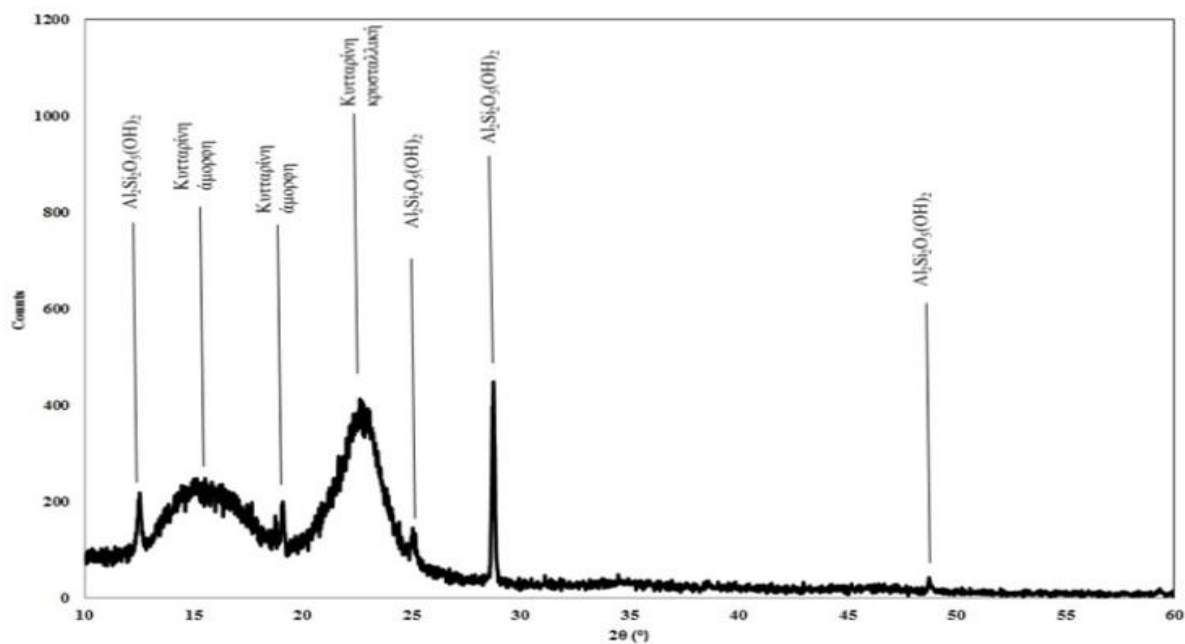
Τα δείγματα που μελετήθηκαν με XRD, καθώς και οι παράμετροι της κάθε μέτρησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 11.1. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα χαρτιού (1, 2, 3, 5) από συγκεκριμένες χρονικές περιόδους (ως προς την κατασκευή, ποιότητα και χρήση). Τα ίδια δείγματα χαρτιού (1A, 2A, 3A, 5A) έχουν επεξεργασθεί με 4% διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ διαθέτουν δηλαδή αλκαλικό απόθεμα CaCO_3 .

Πίνακας 11.1. Κατάσταση δειγμάτων με βάση την χημική τους επεξεργασία

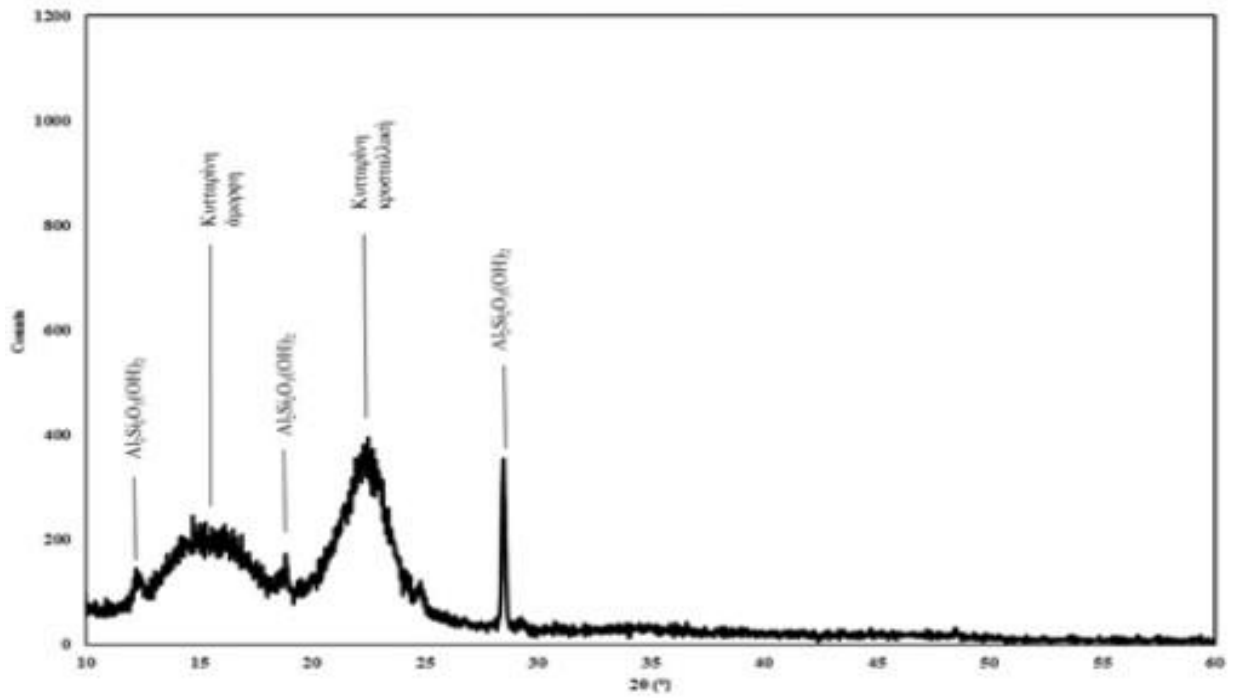
Δείγματα	Κατάσταση δειγματος Χρόνος κατασκευής	χημική επεξεργασία με διάλυμα 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	χημική επεξεργασία με διάλυμα μεθυλοκυτταρίνης 0,5-0,75% (MC)	alkaline reserve of CaCO_3
1	PH=6, 1960			
1A	PH>7	+		+
1B	PH>7	+	+	+
2	PH=4, 1945			
2A	PH>7	+		+
2B	PH=7	+	+	+
3	PH=6, 1948			
3A	PH>7	+		+
3B	PH>7	+	+	+
4	PH=4, 1940			
4A	PH>7	+		+
4B	PH>7	+	+	+
5	PH=6			
5A	PH>7	+		+
5B	PH>7	+	+	+

Πίνακας 11.2. Χαρακτηρισμός δειγμάτων χαρτιού από αρχείο ΚΚΕ μέσω περίθλασης ακτίνων Χ (XRD)

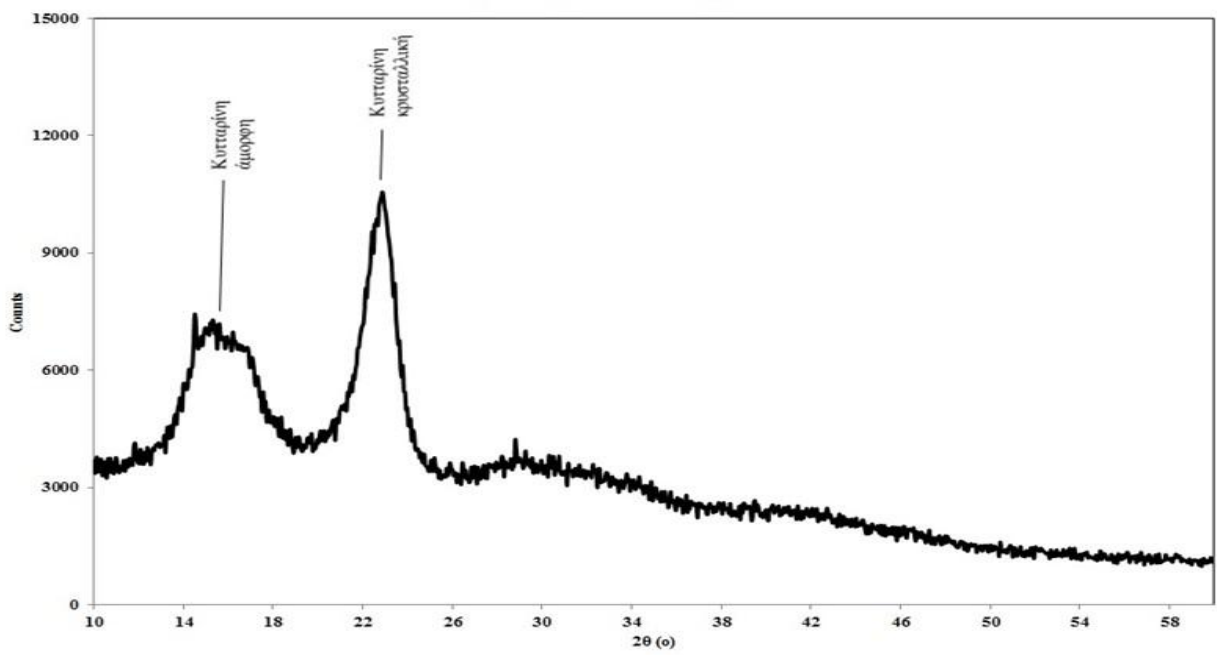
ΚΩΔΙΚΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	Bruker D8 Advance Twin X-ray diffractometer with a Cu Ka radiation source (wavelength 1.5418 Å)	D 5000 SIEMENS / λογισμικό DIFFRAC PLUS Search Programm (SIEMENS)	2θ (°)	Βήμα(°)
1	+	-	+	5 - 60	0,02
1A	+	-	+	5 - 60	0,02
2	+	+	-	8 - 60	0,02
2A	+	+	-	8 - 60	0,02
3	+	+	-	8 - 60	0,02
3A	+	+	-	8 - 60	0,02
4	-	-	-	-	-
4A	-	-	-	-	-
5	+	+	-	8 - 60	0,02
5A	+	+	-	8 - 60	0,02



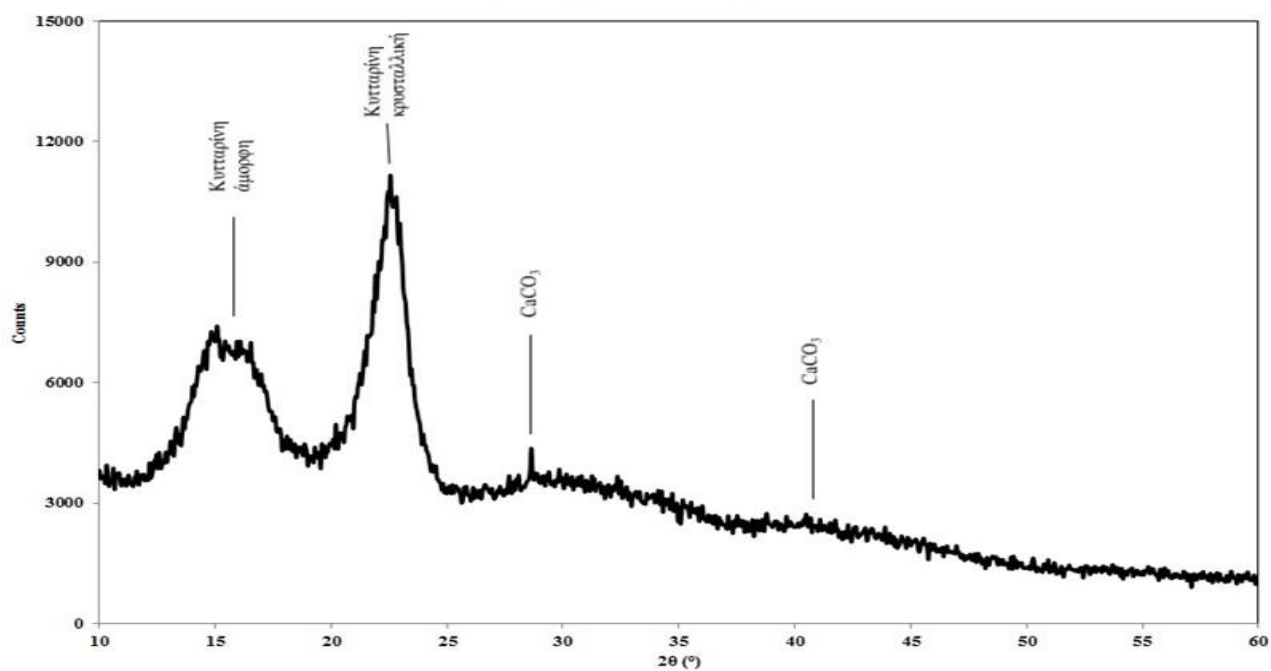
Εικόνα 11.3.Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγμα 1



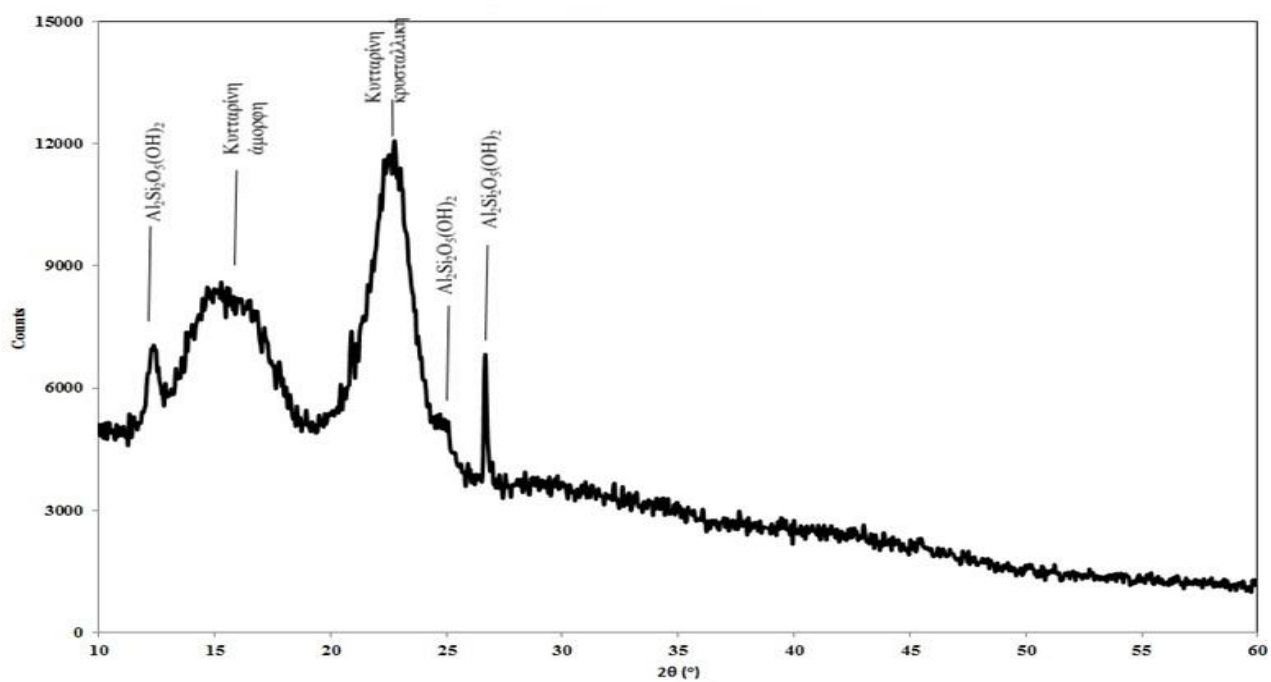
Εικόνα 11.4.Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγμα 1Α



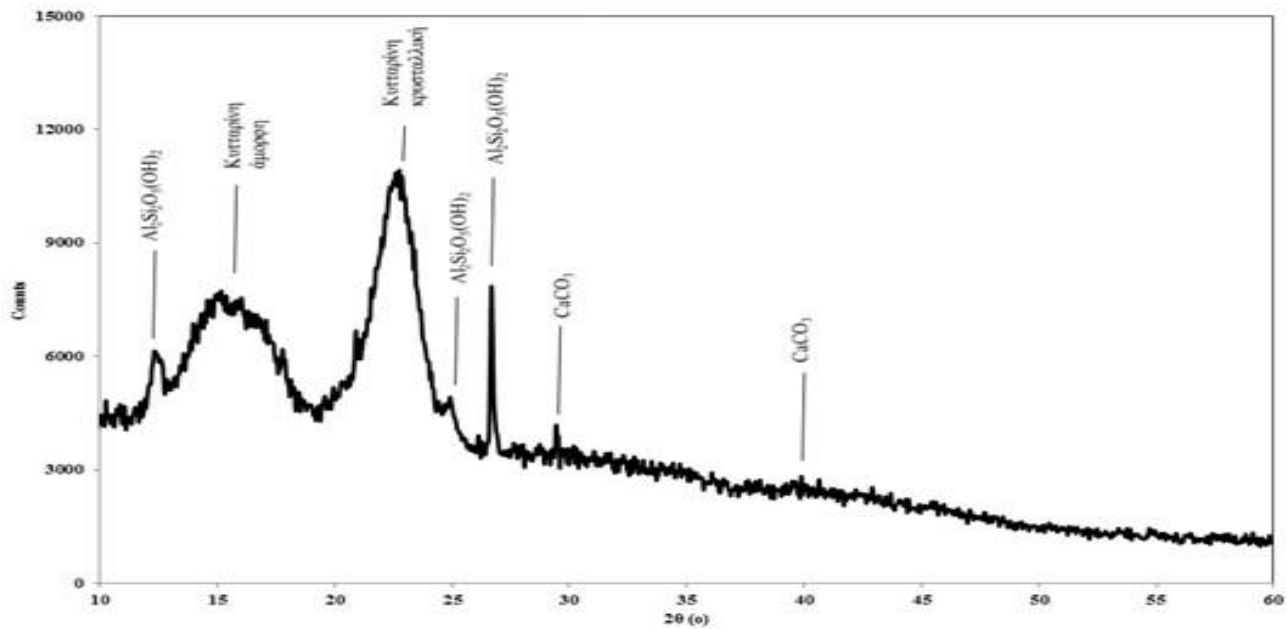
Εικόνα 11.5.Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγμα 2



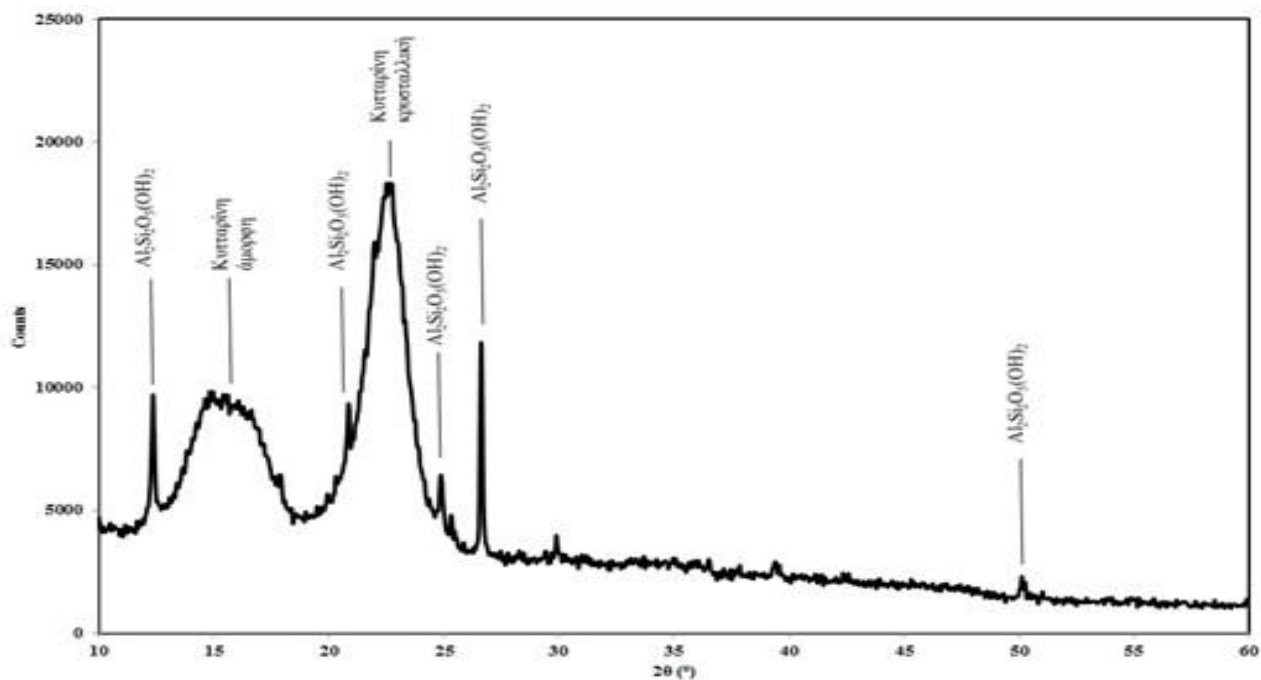
Εικόνα 11.6. Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχειού - δείγματα 2Α



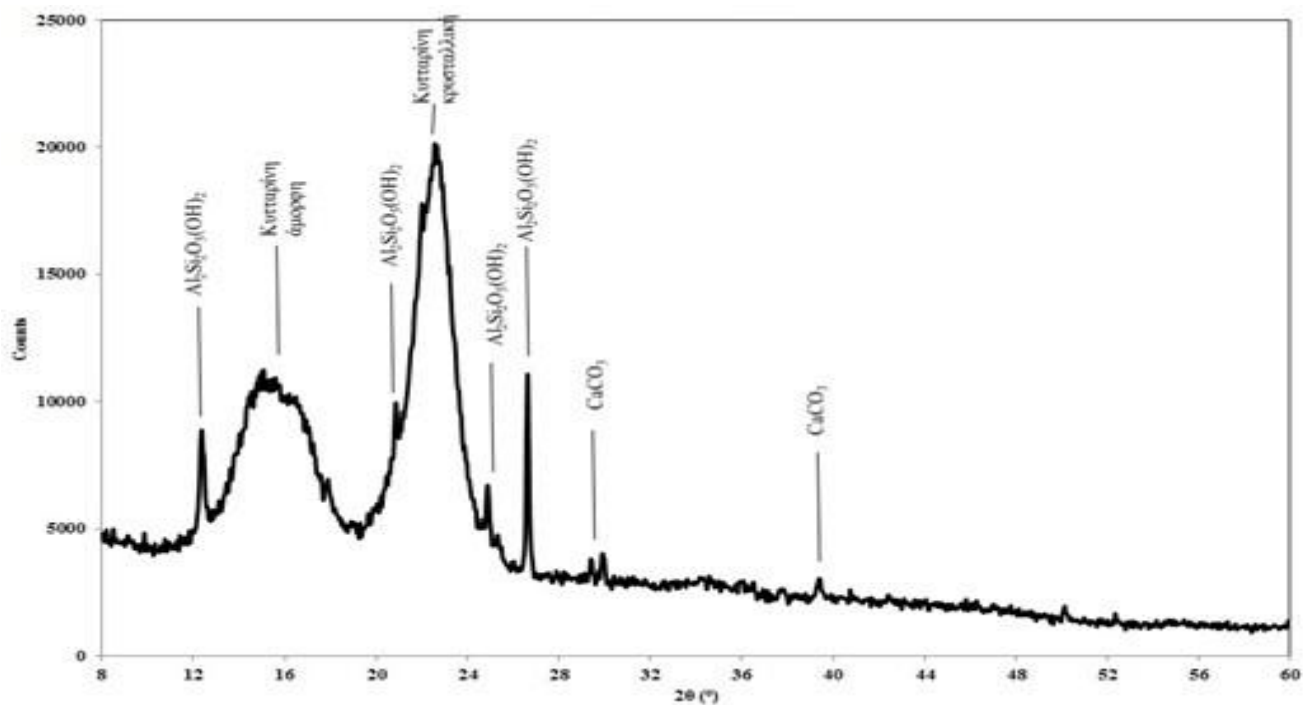
Εικόνα 11.7. Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχειού - δείγμα 3



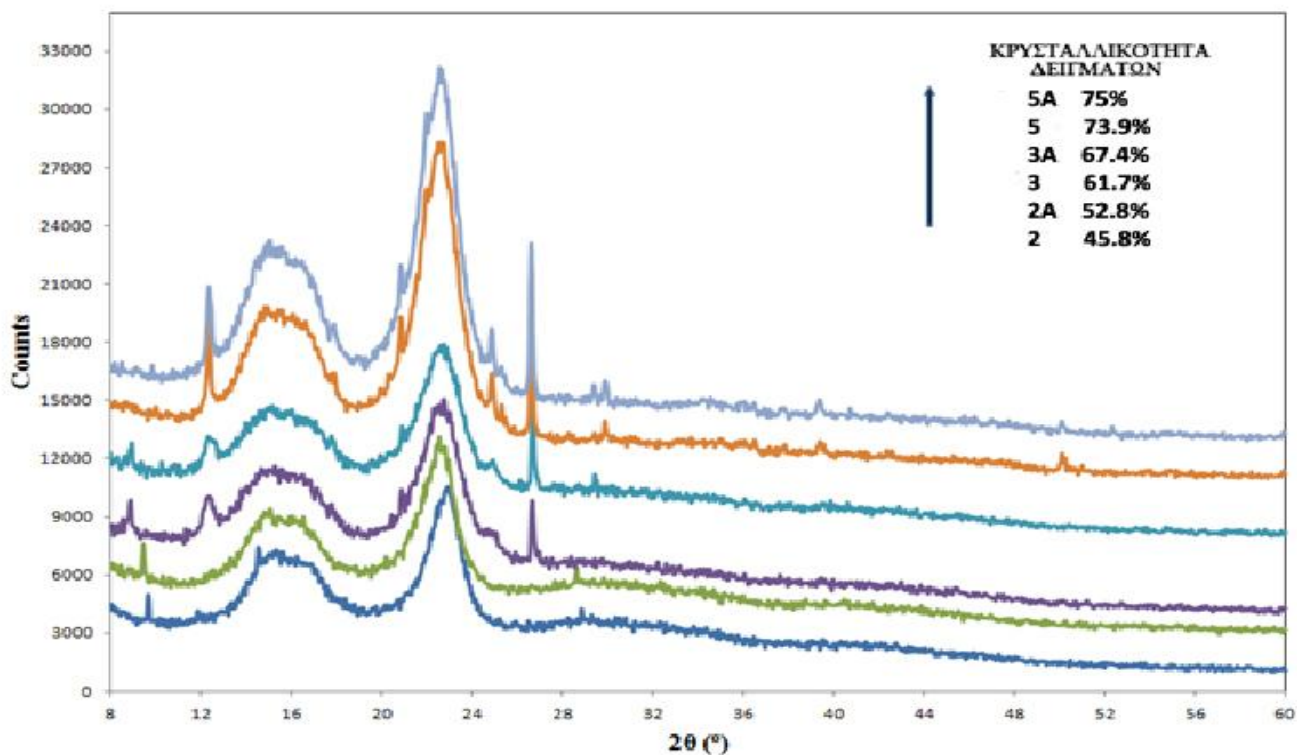
Εικόνα 11.8. Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγματα 3Α



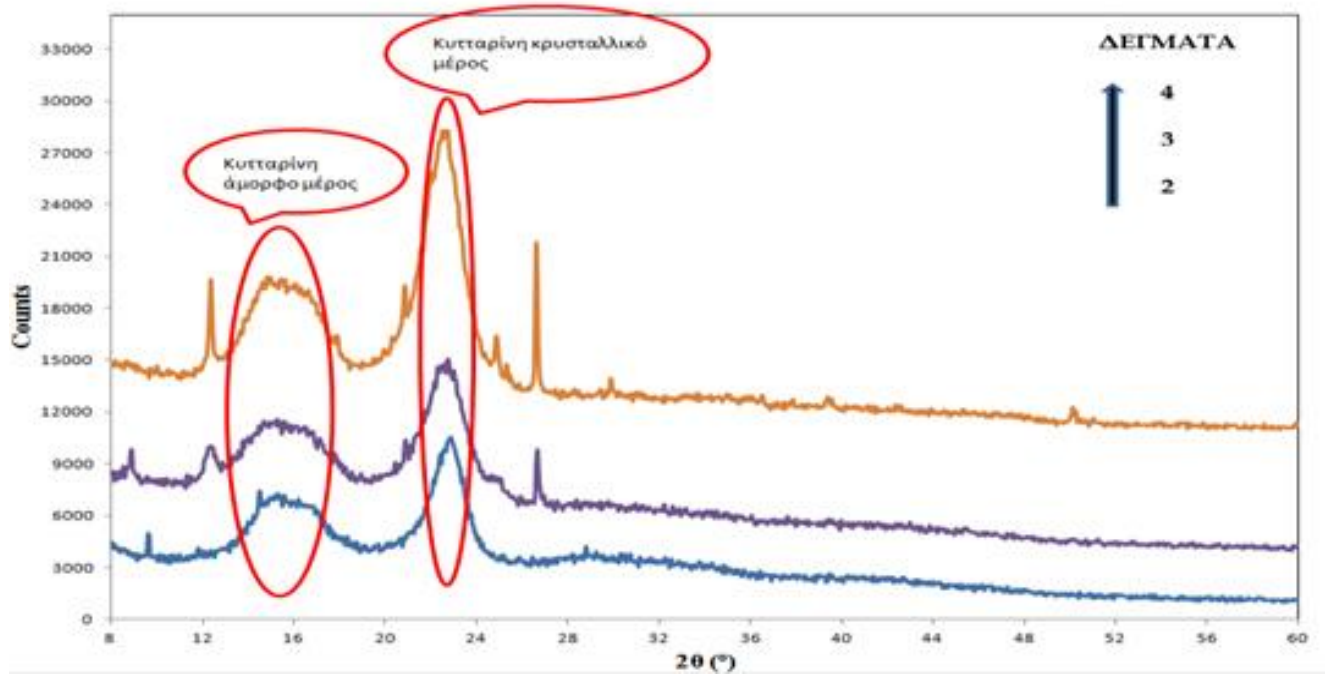
Εικόνα 11.9. Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγματα



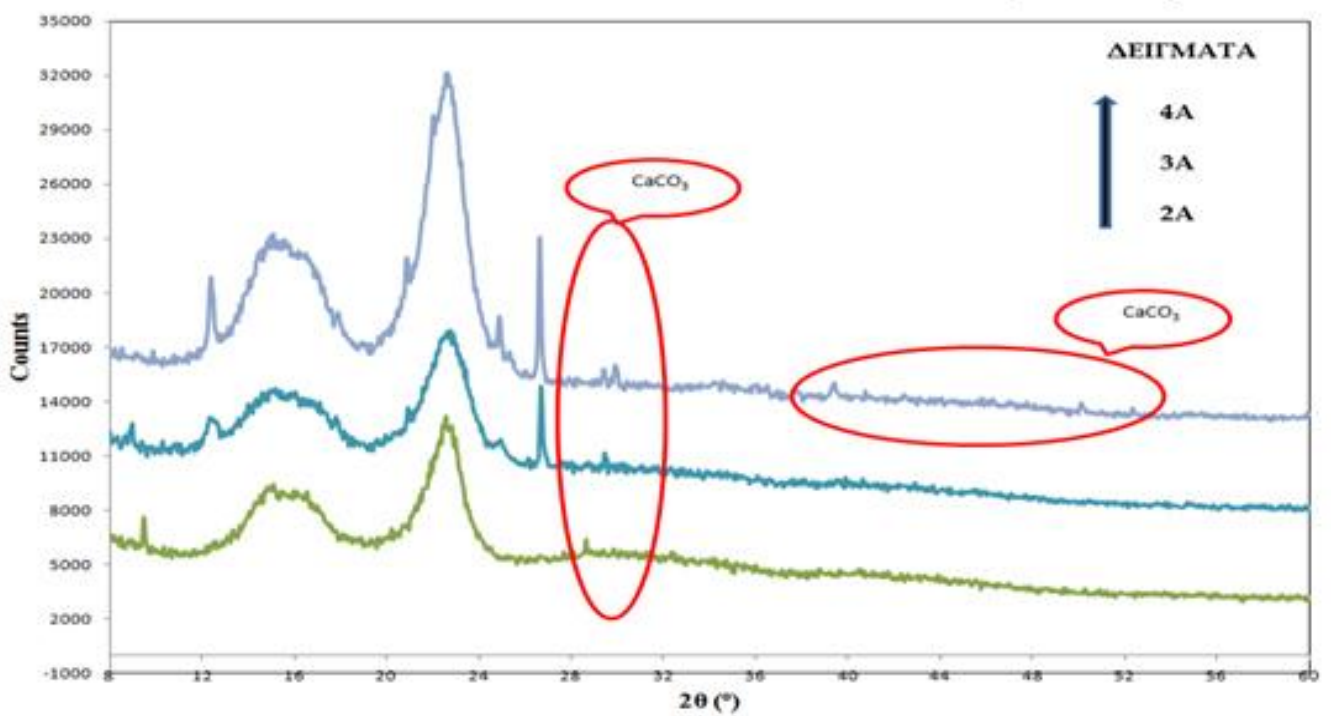
Εικόνα 11.10. Ακτινοδιάγραμμα χαρτιού αρχείου - δείγμα 5Α



Εικόνα 11.11. Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα για την κρυσταλλικότητα των δειγμάτων



Εικόνα 11.12. Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα για τα δείγματα 2,3,4 ως προς την κρυσταλλική και τη άμορφη περιοχή



Εικόνα 11.13. Συγκριτικά ακτινοδιαγράμματα για την περιεκτικότητα σε CaCO₃ των επεξεργασμένων δειγμάτων

11.3. Συμπεράσματα XRD

Όπως είναι γενικά γνωστό, η κυτταρίνη είναι πολύ σημαντικό φυσικό πολυμερές. Σε κάθε χημική αντίδραση, η προσβασιμότητα των μορίων κυτταρίνης ως προς το αντιδραστήριο είναι ιδιαίτερα σημαντική στη διαδικασία και αποτελεσματικότητα της αντιμετώπισης των προβλημάτων συντήρησης.

Τα περισσότερα κυτταρινικά υλικά (στην περίπτωση μας, χαρτί από το ιστορικό αρχείο του ΚΚΕ) αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, σε ποικίλες αναλογίες, ανάλογα με την προέλευση και τον τρόπο κατασκευής. Οι φυσικές ιδιότητες της κυτταρίνης, καθώς και η χημική της συμπεριφορά και δραστηριότητα της, είναι έντονη και επηρεάζεται από τη διάταξη των μορίων της κυτταρίνης σε σχέση με τον άξονα των ινών. Οι χημικές ουσίες που αντιδρούν με την κυτταρίνη και οδηγούν τελικά στην αποδόμηση της κυτταρινικής αλυσίδας, διεισδύουν μόνο στις άμορφες περιοχές (περιοχές με χαμηλό επίπεδο τάξης) και οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των περιοχών αυτών όπου υπάρχουν κρυσταλλίτες αφήνοντας τις ενδοκρυσταλλικές άμορφες περιοχές ανεπηρέαστες. Οι άμορφες περιοχές στην ανάλυση XRD παρουσιάζουν μικρότερο ύψος και μεγαλύτερο εύρος (Maxwell et al.,2008; French et al.,1987).

Ακολουθεί Πίνακας με τα δεδομένα των ακτινοδιαγραμμάτων που φαίνονται παραπάνω.

Πίνακας 11.3. Αποτελέσματα ακτινοδιαγραμμάτων περιθλασης ακτίνων Χ (XRD)

2θ (°)	Δείγμα χαρτιού από αρχείο								Απόδοση κορυφής σε φάση
	1	1A	2	2A	3	3A	5	5A	
12	s, i	b, w	-	-	s, w	b, w	s, i	s, i	*(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂) κ.ά.
20	s, i	b, w	-	-	-	-	s, w	s, w	*(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂) κ.ά.
25	s, w	-	-	-	b, w	b, w	s, w	s, w	*(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂) κ.ά.
28	s, i	s, i	-	-	s, i	s, i	s, i	s, i	*(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂) κ.ά.
30	-	-	-	s, w	-	s, w	-	s, w	CaCO ₃
40	-	-	-	b, w	-	b, w	-	s, w	CaCO ₃
48	s, w	-	-	-	-	-	s, w	-	*(Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂) κ.ά.
50	-	-	-	-	-	-	-	-	CaCO ₃
14 - 17	+	+	+	+	+	+	+	+	Άμορφη κυτταρίνη
22 - 23	+	+	+	+	+	+	+	+	Κρυσταλλική κυτταρίνη
	Όπου b (broad) ευρεία κορυφή s (sharp) οξεία κορυφή w (weak) ασθενής κορυφή (μικρού ύψους) i (intense) ισχυρή κορυφή (μεγάλου ύψους)								
	1	1A	2	2A	3	3A	5	5A	% Κρυσταλλικότητα
	-	-	45,8	52,8	61,7	67,4	73,9	75,0	

*Καολίνης Al₂Si₂O₅(OH)₂ και άλλα άλατα

- Κατ' αρχήν παρατηρούμε ότι σε διαφορετικές ποιότητες χαρτιού ποικίλει το ποσοστό της κρυσταλλικής και της άμορφης δομής. Για το ίδιο δείγμα χαρτιού η κρυσταλλικότητα αυξάνεται ελαφρώς στην περίπτωση που το δείγμα υποστεί επεξεργασία για τη συντήρηση και αποκατάστασή του.
- Οι οξείες κορυφές (2θ (°) = 12, 20, 25, 28, 48) αποδίδονται σε άλατα όπως ο καολίνης που έχει χημικό τύπο $Al_2Si_2O_5(OH)_2$, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και από τη στοιχειακή ανάλυση με EDS.
- Στα επεξεργασμένα δείγματα (2A, 3A, 5A) οι οξείες κορυφές των αλάτων δεν εξαφανίζονται αλλά μειώνεται η έντασή τους.
- Στα δείγματα, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία (2A, 3A, 5A) εμφανίζονται κορυφές σε γωνίες 2θ (°) = 30, 40, 50 που αποδίδονται στο $CaCO_3$, το οποίο έχει διεισδύσει στις περιοχές της άμορφης κυτταρίνης κατά την επεξεργασία του χαρτιού με διάλυμα $Ca(OH)_2$ 4%, γεγονός που επίσης βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και από τη στοιχειακή ανάλυση με EDS.



Εικόνα 16.1: Το αρχειοστάσιο του ΚΚΕ με σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας. Ένα σημαντικό μέρος του Αρχείου έχει ψηφιοποιηθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12. ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR) ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XPS)

12.1. Φυσική και τεχνητή γήρανση

Η φυσική γήρανση του χαρτιού είναι μια πολύπλοκη διαδικασία χημικών, φυσικοχημικών, βιολογικών και μηχανικών διεργασιών που συνήθως δεν είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Αυτές οι διεργασίες επιταχύνονται ή επιβραδύνονται από το μικροπεριβάλλον του χαρτιού (υγρασία και θερμοκρασία), ανάλογα με την παρουσία ή όχι αλκαλικής προστασίας CaCO_3 που προσδίδεται από τη χημική επεξεργασία. Ο στόχος αυτής της εργασίας είναι να ελέγξει με Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ (XPS) και Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) την αποτελεσματικότητα των μεθόδων που εφαρμόζονται στη διάσπαση της αλυσίδας κυτταρίνης με φυσική (και όχι τεχνητή) γήρανση σε αρχειακό χαρτί και εάν υπάρχει βελτίωση της μικροδομής και των ιδιοτήτων του χαρτιού σε δείγματα από το Ιστορικό Αρχείο του ΚΚΕ.

Αυτό θα συμβάλει επίσης στην καλύτερη κατανόηση των αιτιών και των μηχανισμών φθοράς και κατά συνέπεια στην αποτελεσματικότερη αντιμετώπισή τους. Η ανάλυση των δειγμάτων και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε ότι το μακρομόριο της κυτταρίνης σταθεροποιείται σε συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας που δεν ευνοούν την όξινη υδρόλυση του (ο κύριος μηχανισμός αποσύνθεσης στη φυσική γήρανση του χαρτιού), οι ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες καταστροφής του (κυρίως οξέα) εξασθενούν, εξουδετερώνονται μετά τις φυσικοχημικές παρεμβάσεις συντήρησης, τα ποσοστά καθαρής ακυτταρίνης, ημικυτταρινών και λιγνίνης καθώς και οι κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές της παραμένουν σταθερά και ελαφρώς βελτιωμένα σε ορισμένα δείγματα.

Τα αποτελέσματα της «τεχνητής γήρανσης» του χαρτιού μπορεί συχνά να είναι ανεπαρκή και να μην αντικατοπτρίζουν τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη φυσική γήρανση (Zervos, 2010; Zou et al., 1996a; Brandis et al., 1997). Η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των εφαρμοζόμενων μεθόδων έγινε με δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί «φυσική γήρανση».

Παρόμοιες μελέτες σε αρχεία δεν είναι διαθέσιμες ή είναι σπάνιες. Στο παρελθόν χρησιμοποιήθηκαν δείγματα από το αρχείο του ΚΚΕ με την εφαρμογή «τεχνητής γήρανσης» με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) - Μικροανάλυση Φασματομέτρο Διασποράς Ενέργειας, (EDS) και μέσω Περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) και εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τις μεθόδους συντήρησης (Mavrantonis et al., 2022; Zervos, 2010). Για πρώτη φορά στο αρχείο του ΚΚΕ, επεξεργασμένο και μη αρχειακό υλικό εξετάζεται με XPS και FTIR (Lojewska et al., 2005; Garside et al., 2003; Hajji et al. 2015). Είναι επίσης μία από τις λίγες φορές που το αρχειακό υλικό (κυτταρίνη) έχει δοκιμαστεί από το XPS (Fras et al., 2005;

Heijnesson et al., 2006; Fardim, 2017). Πρέπει να τονιστεί ότι η επιστήμη της συντήρησης εξελίσσεται και πολλές φορές αναθεωρεί και καταργεί προηγούμενες μεθόδους και πρακτικές.

Έτσι, η συνεχής παρακολούθηση της πορείας των φυσικοχημικών διεργασιών που εφαρμόζονται σε ένα αρχείο, με σύγχρονες εργαστηριακές μεθόδους, η εξαγωγή συμπερασμάτων και η παρακολούθηση της σύγχρονης βιβλιογραφίας συμβάλλουν στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού των διαφόρων χημικών δράσεων (και συνεπώς της αντιμετώπισής τους) που προκαλούν την καταστροφή αρχείων, βιβλιοθηκών και μουσείων (El-Saied et al., 1998; Wilson et al., 1999b; Peltikoglou, 1995; Brandis et al., 1997; Zervos, 2015).

12.2. Υλικά, δειγματοληψία και μέθοδοι

Τα δείγματα αποστειρώθηκαν με αιθυλενοξειδίο, C_2H_4O (EtO). Οι ιδιότητες μικροβιολογικής αδρανοποίησης του EtO σχετίζονται με την ισχυρή του αντίδραση αλκυλίωσης των κυτταρικών συστατικών των οργανισμών, όπως τα νουκλεϊκά οξέα και οι λειτουργικές πρωτεΐνες, προκαλώντας τη μετουσίωση τους. Αυτή η διαδικασία επηρεάζει τον φυσιολογικό κυτταρικό μεταβολισμό, οδηγώντας σε μη βιώσιμα μικρόβια (Mendes et al., 2007).

Χάρη στην υψηλή του αποτελεσματικότητα στην εξάλειψη των μυκήτων, των εντόμων και των μικροβίων, αυτό το βιοκτόνο έγινε ένα πολύ δημοφιλές υποκαπνιστικό για βιβλιοθήκες, αρχεία και μουσεία. Αυτό σχετίζεται επίσης με τη μεγάλη του δύναμη διείσδυσης και τη δυνατότητα χρήσης σε θερμοκρασία δωματίου και σε αέρια μορφή, επιτρέποντας την επεξεργασία αντικειμένων ευαίσθητων στη θερμότητα και την υγρασία (Ballard et al., 1986; Hengemihle et al., 1995). Το EtO γενικά διατέθηκε στο εμπόριο ως μίγμα με άλλα αέρια, όπως CO_2 (10%EtO,90% CO_2) και διχλωροφθορομεθάνιο (12%EtO, 88% διχλωροφθορομεθάνιο). Αυτές οι αραιώσεις μειώνουν την εκρηκτικότητα, την ευφλεκτότητα και την τοξικότητα του EtO (Craig, 1986).

Στην συνέχεια αποξινώθηκαν με διάλυμα $Ca(OH)_2$ 4%.

Είναι η κύρια μέθοδος χημικής σταθεροποίησης του χαρτιού. Είναι ίσως το πιο σημαντικό στάδιο στη συντήρηση του χαρτιού όσον αφορά τις μακροπρόθεσμες προοπτικές διατήρησής του.

Ο σκοπός της αποξίνισης δεν είναι μόνο η άμεση εξουδετέρωση της οξύτητας του χαρτιού, αλλά και η εναπόθεση μιας ουσίας που θα μπορεί να εξουδετερώσει την οξύτητα του χαρτιού που μπορεί να αναπτυχθεί στο μέλλον (αλκαλικό απόθεμα). Για το σκοπό αυτό, η χημική επεξεργασία γίνεται με διάλυμα $Ca(OH)_2$ 4%, με τη δημιουργία αλκαλικού αποθέματος $CaCO_3$ (Barrow, 1974; Roberson, 1981; Bansa, 1998; Fengel et al., 1983). Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα πολύ παλιά έγγραφα επεξεργάζονται επιπλέον με ένα αραιό διάλυμα 0,5-0,75% μεθυλοκυτταρίνης (MC).

Σε αυτή την ερευνητική εργασία θα χρησιμοποιηθεί για τον χαρακτηρισμό του υλικού χαρτιού πριν και μετά τη χημική επεξεργασία με διάλυμα $Ca(OH)_2$ 4% και διάλυμα MC 0,5-0,75%, XPS και FTIR (Lojewska et al., 2005; Johansson L-S., 2022).

Η τεχνητή γήρανση είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται επίσης στη μελέτη της φθοράς του χαρτιού προκειμένου να αξιολογηθούν οι παρεμβάσεις διατήρησης σε αυτό. Ωστόσο, υπάρχει κίνδυνος τα αποτελέσματα να είναι ανεπαρκή και να μην αντικατοπτρίζουν τα φαινόμενα που συμβαίνουν κατά τη φυσική γήρανση. Για το λόγο αυτό, το προσδόκιμο ζωής του χαρτιού που λαμβάνεται από κινητικά πειράματα με τεχνητή γήρανση φαίνεται να είναι χρήσιμο, αλλά μπορεί να μην αντιστοιχεί στην πραγματική διαδικασία φυσικοχημικής φθοράς (Calvini, 2012). Ουσιαστικά ο χρόνος μετά τον οποίο το χαρτί χάνει τις ιδιότητές του μπορεί να εκτιμηθεί πιο προσεκτικά παρακολουθώντας τον ρυθμό της φυσικής αντίδρασης γήρανσης υπό συνθήκες αποθήκευσης κάτω από το σχετικά μεγάλο εύρος παραμέτρων γήρανσης όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η περιεκτικότητα σε υγρασία.

Σε αυτή την εργασία, τα δείγματα θα εξεταστούν πριν και μετά τη χημική επεξεργασία με φυσική γήρανση. Όλα τα δείγματα διατηρούνται σε συγκεκριμένες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας ($T = 16 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ και $\text{RH} = 50 \pm 5\%$) και σε συνθήκες ελεγχόμενου αερισμού (Mavrantonis et al., 2022; Moropoulou et al., 2001). Η κωδικοποίηση των δειγμάτων, η χημική τους κατάσταση (PH) και η χημική επεξεργασία τους φαίνονται στον πίνακα 12.1. Τα δείγματα χαρτιού 1,1A,4,4B θα ελεγχθούν από το XPS και όλα τα δείγματα από το FTIR, (Dorris et al., 1978; Frascarelli et al., 2005; Πίνακας 12. 1).

Πίνακας 12.1. Η οργάνωση των δειγμάτων

Δείγματα	Κατάσταση δειγματος Χρόνος κατασκευής	χημική επεξεργασία με διάλυμα 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	χημική επεξεργασία με διάλυμα μεθυλοκυτταρίνης 0,5-0,75% (MC)	Αλκαλικό απόθεμα CaCO_3	XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)	FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
1	PH=6, 1960				+	+
1A	PH>7	+		+	+	+
1B	PH>7	+	+	+		+
2	PH=4, 1945					+
2A	PH>7	+		+		+
2B	PH=7	+	+			+
3	PH=6,1948 ριζόχαρτο					+
3A	PH>7	+		+		+
3B	PH>7	+	+	+		+
4	PH=4, 1940				+	+
4A	PH>7	+		+		+
4B	PH>7	+	+	+	+	+

12.3. Φασματοσκοπία υπέρυθρου μετασχηματισμού Fourier

Η τεχνική βασίζεται στην αναγνώριση λειτουργικών ομάδων μέσα στα μόρια, όπου τέτοιες ομάδες δονούνται (είτε μέσω τάνυσης είτε κάμψης με διάφορους τρόπους), όταν ακτινοβολούνται με συγκεκριμένα μήκη κύματος φωτός. Αυτές οι δονήσεις και η έντασή τους (% μετάδοση) απεικονίζονται σε γραφική παράσταση με τη συχνότητα του φωτός (cm^{-1}) στην οποία το δείγμα εκτίθεται για να παραχθεί ένα φάσμα FTIR. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου και σχετική υγρασία. Όλα τα φάσματα αποκτήθηκαν μεταξύ 4000 και 400 cm^{-1} με φασματική ανάλυση 4 cm^{-1} και 16 σαρώσεις. Τα φάσματα FTIR έχουν χρησιμοποιηθεί για την αναγνώριση των συστατικών του ιστορικού χαρτιού. Το χαρακτηριστικό IR δακτυλικών αποτυπωμάτων της κυτταρίνης απαντάται ξεκάθαρα σε όλα τα φάσματα. Ωστόσο, η δυσκολία εκδηλώνεται στην πιο λεπτομερή ερμηνεία της χημικής σύνθεσης IR, λόγω της αλληλεπικαλυπτόμενης πολυπλοκότητας των διαφορετικών σημάτων απορρόφησης διαφόρων συστατικών σε ιστορικά έγγραφα.

Η περιοχή που βρίσκεται μεταξύ $2000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ είναι η πιο σύνθετη από όλες τις περιοχές και τα αποτελέσματα για τους κραδασμούς ήταν συνεπή, ενημερώνοντας καλά το προφίλ κυτταρίνης και χαρακτηρίζοντας τη δομική σύνθεση (Zghari et al., 2018).

12.4. XPS, Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου ακτίνων Χ

Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίου (XPS), διερευνά τη χημική σύσταση των επιφανειών. Το φάσμα λαμβάνεται ως διάγραμμα του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων ανά ενεργειακό διάστημα σε σχέση με την κινητική τους ενέργεια. Κάθε στοιχείο έχει ένα μοναδικό φάσμα. Το φάσμα από ένα μείγμα στοιχείων είναι περίπου το άθροισμα των κορυφών των επιμέρους συστατικών.

Επειδή η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων στα στερεά είναι πολύ μικρή, τα ανιχνευόμενα ηλεκτρόνια προέρχονται μόνο από τα κορυφαία στρώματα, καθιστώντας το XPS μια μοναδική επιφανειακά ευαίσθητη τεχνική για χημική ανάλυση.

Ποσοτικά δεδομένα μπορούν να ληφθούν από ύψη κορυφών ή περιοχές κορυφών και η αναγνώριση χημικών καταστάσεων συχνά μπορεί να γίνει από την ακριβή μέτρηση των θέσεων και των διαχωρισμών των κορυφών, καθώς και από ορισμένα φασματικά χαρακτηριστικά. Οι πίνακες δεδομένων μετατόπισης ενέργειας βοηθούν στον προσδιορισμό των χημικών καταστάσεων (Chastain et al., 1995).

Οι μετρήσεις Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίου (XPS) έγιναν υπό εξαιρετικά υψηλό κενό ($P < 10^{-9} \text{ mbar}$). Τα φάσματα καταγράφηκαν με μη μονοχρωματικό MgK α σε ενέργεια φωτονίων 1253,6 eV και ενέργεια διέλευσης αναλυτή 20 eV δίνοντας πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) 0,85 eV για τη γραμμή Ag 3d $_{5/2}$.

Η περιοχή που αναλύθηκε ήταν μια κηλίδα 7x20 mm. Η κύρια κορυφή του C1s ήταν στα 284,6 eV. Για την αποσυνέλιξη, χρησιμοποιήθηκαν μικτές κορυφές Gaussian-Lorentzian και φόντο Shirley.

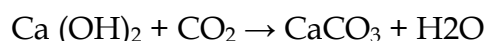
12.5. Χημική επεξεργασία - Αποξίνιση του χαρτιού

Ο πιο σημαντικός μηχανισμός που προκαλεί τη χημική αποσύνθεση και τη γήρανση του χαρτιού είναι η όξινη υδρόλυση, ο ρυθμός της οποίας εξαρτάται άμεσα από τη συγκέντρωση των οξέων στο χαρτί (Roberson, 1981; Baty et al., 2010). Η αποξίνιση, που γίνεται με διάφορες χημικές ουσίες μέτριας αλκαλικότητας, είναι μια υγρή διαδικασία, που πραγματοποιείται κυρίως με βύθιση του χαρτιού σε λουτρό, στο οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως διαλύτης νερό ή διάφορες οργανικές ουσίες.

Έχει αποδειχθεί ότι επιβραδώνει σημαντικά τη γήρανση του χαρτιού και είναι η πιο κοινή διαδικασία χημικής σταθεροποίησης για ιστορικά έγγραφα (Barrow et al., 1959; Hey, 1979; Mihram, 1986a; Kolar et al., 1996; Moropoulou et al., 2001; Baty et al., 2010; Mavrantonis et al., 2022; Zervos, 2010). Το χαρτί στηρίζεται κατά την υγρή αποξίνιση με φύλλα μη υφασμένου πολυεστέρα (holitex) για την αποφυγή μηχανικών βλαβών (Hey, 1979).

Πρέπει να καταστεί σαφές ότι η αποξίνωση δεν μπορεί να αποκαταστήσει τη χαμένη αντοχή του παλαιωμένου χαρτιού. Η μέθοδος αποξίνισης με υδροξείδιο του ασβεστίου $\text{Ca}(\text{OH})_2$, για λουτρά αποξίνισης είναι η πιο εύκολη, φθηνή και πιο διαδεδομένη και, επιπλέον, έχει τα καλύτερα αποτελέσματα (Hey, 1979; Lienardy et al., 1990b). Το μειονέκτημά του είναι το υψηλό pH του λουτρού πλύσης (~12), το οποίο μπορεί να προκαλέσει αλλαγή χρώματος (κιτρίνισμα) σε χαρτιά που περιέχουν λιγνίνη (Hey, 1979) και να αλλάξει το χρώμα (από μαύρο σε καφέ) του μελανιού σιδήρου (Lienardy et al., 1990b; Reissland, 1999).

Το παρασκευαζόμενο διάλυμα είναι 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, το εναιώρημα αφήνεται να καταβυθιστεί το αδιάλυτο ανθρακικό ασβέστιο και το υπερκείμενο διαυγές διάλυμα χρησιμοποιείται ως έχει ή αραιώνεται 1:1 με νερό. Προηγείται η αποξίνιση με πλύσιμο με νερό για να εξαλειφθεί η υδατοδιαλυτή οξύτητα και να διευκολυνθεί η διείσδυση του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ στις ίνες του χαρτιού. Η όλη διαδικασία διαρκεί περίπου 45 - 60 λεπτά, ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού. Το υδροξείδιο του ασβεστίου που παραμένει στο χαρτί αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα καθώς το χαρτί στεγνώνει, μετατρέπεται σε ανθρακικό ασβέστιο.



Το ανθρακικό ασβέστιο που παράγεται είναι το αλκαλικό απόθεμα που μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα όπως φαίνεται από την αντίδραση:



Το τελικό pH του χαρτιού είναι στο ουδέτερο ή ελαφρώς αλκαλικό εύρος (7 - 9,5). Οι υψηλότερες τιμές pH ευνοούν άλλους μηχανισμούς αποικοδόμησης, όπως η αλκαλική υδρόλυση και η αυτοοξειδωση (Kolar et al., 1996; Havermans et al., 1997).

12.6. Αποκατάσταση - Στερέωση

Η στερέωση και η ενίσχυση του χαρτιού στα δείγματα έγινε μετά από αποξίνιση, με μεθυλοκυτταρίνη, με εμποτισμό (κόλληση - κολλαρίσματος), προκαλώντας ταυτόχρονα «υδροφοβία» (Evetts et al., 1989; Carrapella et al., 1990; Hanus, 1994; Anders, 2013 · Hummert et al., 2013). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως υδατοδιαλυτά. Η ενίσχυση μπορεί να γίνει με και με μια μαλακή βούρτσα για τρίχες ζώων ή με ψεκάσμο, εφαρμογή σε μέτρια βρεγμένο χαρτί ή βυθίζοντας το σε παρόμοιο μπάνιο ή ακόμα και με ψεκάσμο (Hummert et al., 2013; Henniges et al., 2022). Η παρασκευή του διαλύματος MC γίνεται με σταδιακή προσθήκη μεθυλοκυτταρίνης σε αυξανόμενη ποσότητα νερού υπό συνεχή ανάμιξη (τελική περιεκτικότητα 0,5-0,75%).

12.7. Αποτελέσματα FTIR - Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι κύριες χαρακτηριστικές δονήσεις των ζωνών κυτταρίνης των ιστορικών μας εγγράφων είναι: 1460, 1432, 1370, 1335, 1317, 1160, 1120, 1050, 1025, 897 cm^{-1} . Εδώ σε όλα τα δείγματά μας βλέπουμε ότι η χημική επεξεργασία αναδεικνύει την κυτταρίνη και τις δονήσεις της. Τα επεξεργασμένα δείγματα έχουν δονήσεις χαμηλότερης έντασης. Άρα, κάμψη C-H, (ψαλιδοειδής και παλλόμενη-δυνατά) εμφανίζεται στα 1500-1300 cm^{-1} , η περιοχή μεταξύ 1200-950 cm^{-1} αντιστοιχεί σε νC-O-C (ισχυρή και μεγάλη με την πολύ έντονη κορυφή στα 1025 cm^{-1}), και οι β-(1,4)-γλυκοσιδικοί δεσμοί σε κυτταρίνη στα 897 cm^{-1} που αποδίδονται στο νC1-C4 (ασθενής και ευρεία). Επιπλέον, η χημική επεξεργασία δεν προάγει τη θραύση των δεσμών C-O-C στον β-(1,4)-γλυκοσιδικό δεσμό (897 cm^{-1}) της κρυσταλλικής κυτταρίνης (Garside et al., 2003).

Η μορφή κρυσταλλικής κυτταρίνης (ισχυρή ζώνη) απορροφάται στα 1425 cm^{-1} και αντιστοιχεί σε συμμετρική κάμψη CH_2 σε κρυσταλλωμένη κυτταρίνη I. Ο εμπειρικός δείκτης κρυσταλλικότητας της έχει αναφερθεί με μια αναλογία των κορυφών στο I_{1427}/I_{897} . Ενώ η άμορφη μορφή κυτταρίνης (ασθενής κορυφή) μετατοπίζεται στα 1420 cm^{-1} στην κυτταρίνη II. Το σήμα C-H σε επίπεδο κάμψης στα 1375 cm^{-1} είναι το πιο κατάλληλο για την ένδειξη της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης σε αναλογία με την κορυφή στα 2900 cm^{-1} (I_{1375}/I_{2900}). Η απορρόφηση της ζώνης στα 1317 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της κρυσταλλικής κυτταρίνης, ενώ η απορρόφηση της ζώνης στα 1330 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της άμορφης κυτταρίνης (Abidi et al., 2014; Hajji et al., 2015). Σε ορισμένα δείγματα (1, 1A, 1B) η χημική επεξεργασία βελτιώνει την κρυσταλλικότητα, ενώ σε άλλα δείγματα (2, 2A) υπάρχει σταθερότητα.

12.8. Συμπεράσματα FTIR

Πρώτα από όλα πρέπει να σημειώσουμε ότι τα ποσοστά υγρασίας σε όλα τα δείγματα είναι ικανοποιητικά (περίπου 3440 cm^{-1}), πράγμα που σημαίνει ότι οι συνθήκες αποθήκευσης του αρχαικού υλικού εξασφαλίζουν την υγρασία 2%-3% που έχει η διεθνής βιβλιογραφία για συντήρηση παρέχει αρχαία (Mavrantonis et al., 2022; Moropoulou et al., 2001). Η επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε μικρή αύξηση της κρυσταλλικής επιφάνειας (1111 cm^{-1}) και μείωση της άμορφης (900 cm^{-1}) περιοχής, (εικόνες 12.1-12.4).

Η λιγνίνη δεν εμφανίζει ισχυρές κορυφές στα δείγματα 1,1 A, 1 B, 3,3 A, 3 B, διάγραμμα 1,3 (χαρτιά καλής ποιότητας) ενώ κορυφές υπάρχουν στα δείγματα 2, 2 A, 4, 4 A, 4 B, εικόνα 2,4 (κακής ποιότητας χαρτιά) μικρότερης έντασης στα επεξεργασμένα δείγματα. Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) εμφανίζεται με πολύ έντονες κορυφές στα επεξεργασμένα δείγματα (λιγότερο έντονες σε αυτά που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με MC, (εικόνες 12.1-12.4, 12.16, πίνακας 12.4).

Αυτό σημαίνει ότι το επεξεργασμένο υλικό έχει αποκτήσει ισχυρό αλκαλικό απόθεμα, το οποίο διατηρείται για πολλά χρόνια, ικανό να αντιμετωπίσει ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες που υποβαθμίζουν την αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι μετρήσεις FTIR επιβεβαιώνονται με μετρήσεις XPS.

Το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης και αποδόμησης της κυτταρίνης συνδέεται πρώτον με την εμφάνιση και αύξηση ενός νέου σήματος απορρόφησης μεταξύ $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ και δεύτερον, από αλλαγές στην αναλογία κρυσταλλικής/άμορφης περιεκτικότητας στην περιοχή $1500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Η εμφάνιση νέων ζωνών μπορεί να αποδοθεί στις καρβονυλικές ομάδες ($1740, 1575$ και 1539 cm^{-1}). Στα δείγματα 2 και 4 (χαρτί κακής ποιότητας, σχήμα 2 και 4) εμφανίζονται τέτοιες ζώνες απορρόφησης, αλλά εξαφανίζονται στα χημικά επεξεργασμένα 2A και 4A. Δεν εμφανίζονται ζώνες καρβονυλίου στο δείγμα 3 (ριζόχαρτο, πολύ καλής ποιότητας, εικόνα 12.3, Πίνακας 12.1).

Το προϊόν CaCO_3 της χημικής επεξεργασίας διερευνήθηκε και αναγνωρίστηκε από την κορυφή ασύμμετρης απορρόφησης ευρείας τάσης στα 1425 cm^{-1} (VasC-O σε CO_3^{2-}) και δύο αδύναμες κορυφές στο 874 (συμμετρική τάση vsC-O του CaCO_3) και στα 710 cm^{-1} , σε επίπεδο παραμόρφωση $\delta(\text{OCO})$ στις ομάδες CO_3^{2-} του CaCO_3 , (Hajji et al., 2015; Zghari et al., 2018; Πίνακας 12.2.).

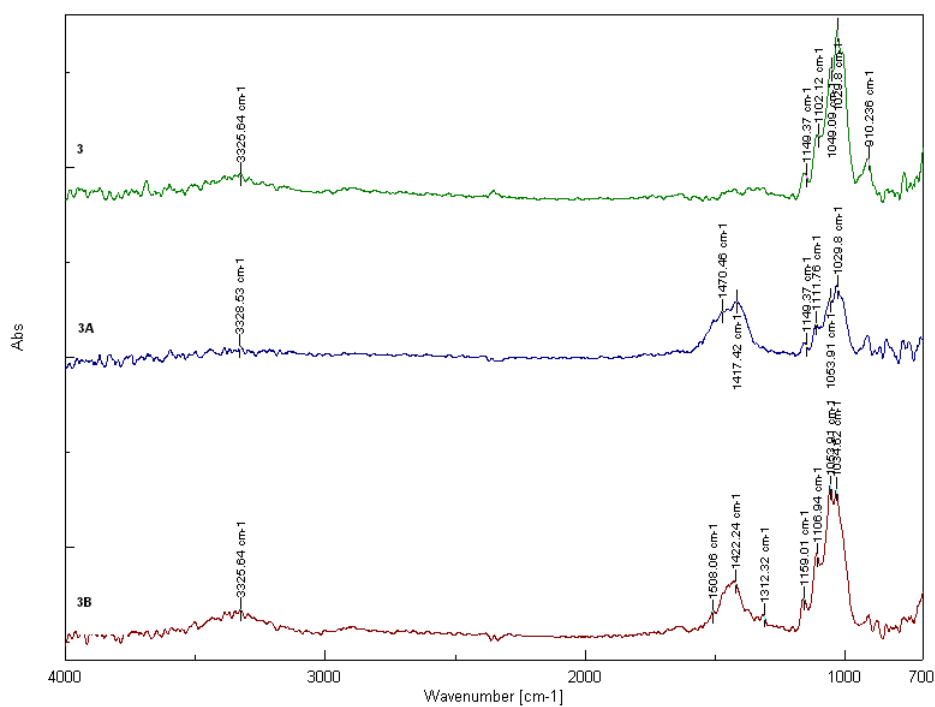
Οι κορυφές είναι χαρακτηριστικά υψηλές στα επεξεργασμένα δείγματα, δείγματα (1,1A, 1B, 2, 2A, 2B, 3, 3A, 3B, 4, 4A, 4B, εικόνα 12.1-12.4). Η μέγιστη ένταση μειώνεται σε δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με MC.

Πίνακας 12. 2. Οι χαρακτηριστικές ζώνες απορρόφησης της κυτταρίνης (Zghari et al., 2018)

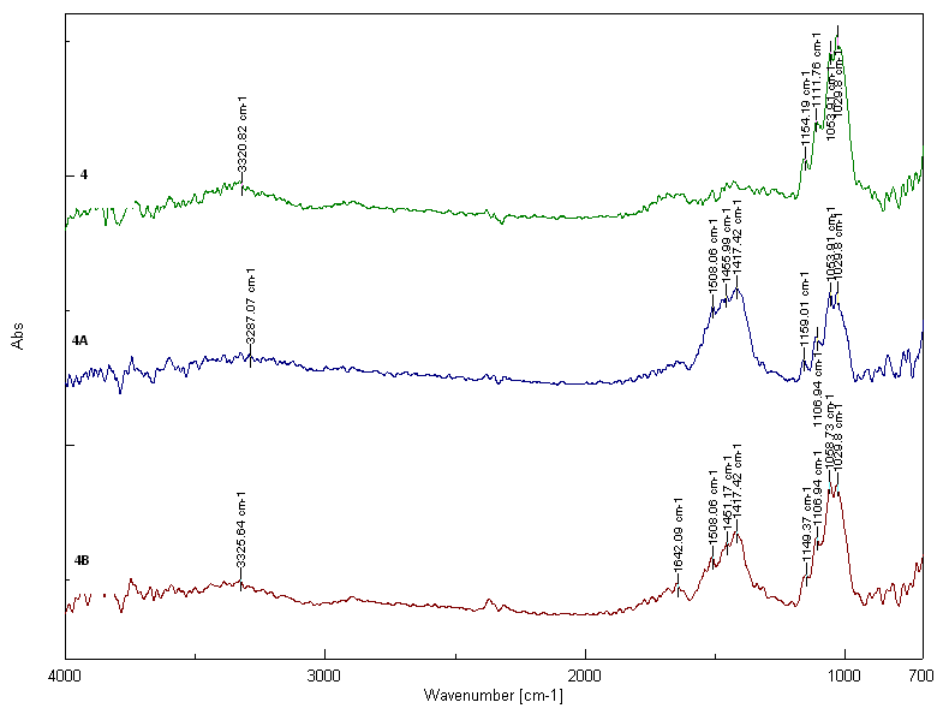
Wave Number (cm ⁻¹)	Band assignments
1740	ν C=O stretching vibration of carbonyl group of normal ester, acetoxy group H ₃ C-(C=O)-O- in hemicelluloses and/or cyclic ester (such as η -lactone), and/or C=O of free carboxyl acid group
1647	δ O-H in plane bending vibration of adsorbed water (<i>broad</i> and <i>strong</i>), and/or ν C=O carbonyl group in resin: 1658 cm ⁻¹
1575	ν C=O stretch in skeletal vibration of phenolic ring as a contribution of lignin
1539	ν C=O stretch in skeletal vibration of phenolic as a contribution of lignin
1470-1472	δ CH ₂ <i>asym</i> : strong in cellulose I (in <i>crystalline</i> phase CH ₂)
1466-1462	δ CH ₂ <i>sym</i> : in plane bending (<i>scissoring</i>) strong in cellulose I (in <i>crystalline</i> phase CH ₂ and <i>asym</i> in <i>amorphous</i> CH ₂), δ CH ₃ <i>asym</i> bending in lignin (CH ₃ -O) and hemicelluloses (CH ₃ -(C=O)-)
1445	O-H in plane deformation (<i>shoulder</i>)
1430	Characteristic of cellulose I with the band at 1108 cm ⁻¹ (sign of crystalline form) H-C-H and O-C-H in plane bending vibrations, ν_{as} C-O in CO ₃ ²⁻ groups of CaCO ₃ as a contribution of calcite (inorganic filler) and δ_s CH ₂ at C ₆ of cellulose
1425	δ CH ₂ symmetric bending in <i>crystallized</i> cellulose I (<i>strong</i>) and <i>amorphous</i> cellulose (<i>weak</i> and shift to 1420 cm ⁻¹ in cellulose II and <i>amorphous</i> cellulose), and/or ν_{as} C-O in CO ₃ ²⁻ of CaCO ₃ inorganic filler, with a <i>broad</i> band
1416	CH ₂ (<i>scissoring</i>), <i>amorphous</i> cellulose shift to 1416 cm ⁻¹ in cellulose II (<i>crystalline</i>)
1375	C-H deformation vibrations in cellulose, (most suitable for indicating cellulose, <i>crystallinity</i> in ratio with 2900 cm ⁻¹ vibration)
1372, 1335, 1316	3 typical bands of <i>crystalline</i> cellulose
1330	C-H bending vibration in <i>amorphous</i> cellulose (<i>shoulder</i>) <i>crystalline</i> cellulose
1317	C-H bending vibration in <i>crystallized</i> cellulose I (CH ₂ <i>wagging</i> or CH ₂ <i>rocking</i>)
1280	Typical band of crystalline cellulose
1268	ν C-O stretching vibration of carboxyl group
1230	ν C-O stretching vibration of carbonyl ester group in hemicelluloses
1161	ν C-O-C <i>asym</i> bridge stretching vibration in cellulose
1108	Characteristic of cellulose I with the band at 1430 cm ⁻¹ (sign of crystalline form), ν C-O <i>asym</i> in plane vibration valence of pyranose ring of polysaccharides CH stretching vibrations in different groups of carbohydrates
1000-900	many signals of cellulose vibrations modes
1053	ν C-O bond of aliphatic C-OH vibration
1030	ν C _{alk} -O-C stretching mode of skeletal vibration of polysaccharides (pyranose ring)
995	ν C-O valence vibration
897	ν C ₁ -O-C β -(1,4)-glycosidic linkages between glucose units in cellulose, <i>weak</i> and <i>broad</i> in cellulose I (<i>amorphous</i>), <i>strong</i> and <i>sharp</i> in cellulose II (<i>crystalline</i>)
874	ν_s C-O of CaCO ₃ as a contribution of calcite (inorganic filler)
710	r(CH ₂) _n (n>4) rocking in <i>crystalline</i> cellulose I as a shoulder and/or (OCO) in CO ₃ ²⁻ groups (in plane deformation) of CaCO ₃
667	δ_{oop} O-H out of plane bending vibration (700-400 cm ⁻¹) of alcohol groups in cellulose, hemicelluloses and/or OH of carboxylic acid
560	(Si-O) in kaolin (inorganic filler)
430	(Al-O-Si) in kaolin (inorganic filler)
667	δ_{oop} O-H out of plane bending vibration (700-400 cm ⁻¹) of alcohol groups in cellulose, hemicellulose and/or OH of carboxylic acid
560	(Si-O) in kaolin (inorganic filler)
430	(Al-O-Si) in kaolin (inorganic filler)

-Δεν έχουν συμβεί δραστικές αλλαγές στο ευρύ φάσμα των 1200-850 cm⁻¹. Αυτό μας δείχνει ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στην κυτταρίνη και ειδικά στον δεσμό γέφυρας C-O-C της κυτταρίνης

Εικόνα 12.2. Συγκριτικό φάσμα FTIR για δείγματα 2, 2 A. Το δείγμα 2A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1.



Εικόνα 12.3. Συγκριτικό φάσμα τα δείγματα 3,3A,3B
Τα δείγματα 3 A, 3 B έχουν υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1



Εικόνα 12.4. Συγκριτικό φάσμα για τα δείγματα 4,4A,4B
Τα δείγματα 4A, 4 B έχουν υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1

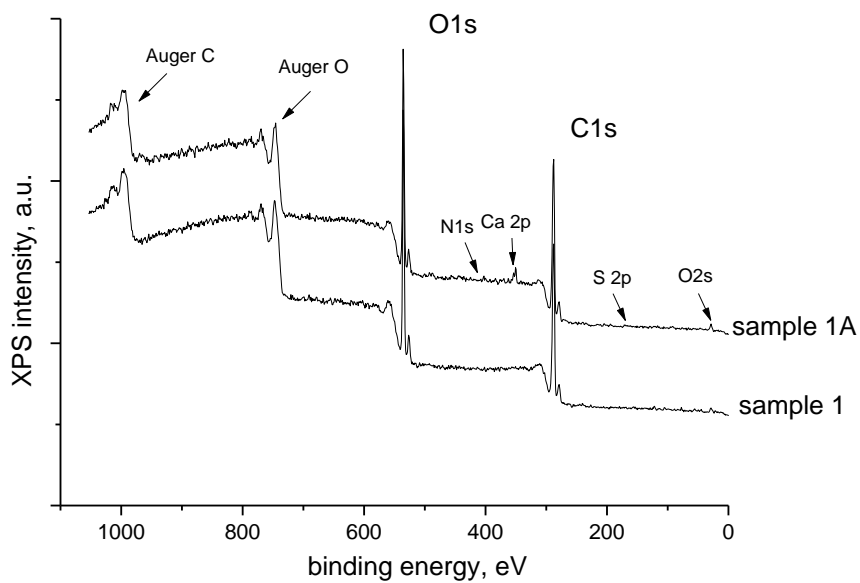
12.8. Αποτελέσματα XPS - Συζήτηση αποτελεσμάτων

Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-Χ (XPS) έγιναν σε υπερυψηλό κενό ($P < 10^{-9}$ mbar). Για την καταγραφή των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε μη μονοχρωματική ακτίνα MgK α σε ενέργεια φωτονίων 1253,6 eV και ενέργεια διέλευσης αναλυτή 20 eV δίνοντας πλήρες πλάτος στο μισό μέγιστο (FWHM) 0,85 eV για το φάσμα Ag 3d $_{5/2}$. Η περιοχή ανάλυσης έχει διαστάσεις 7x20 mm. Η κύρια κορυφή του C1s ήταν στα 284,6 eV. Για την αποσυνέλιξη, χρησιμοποιήθηκαν μικτές κορυφές Gaussian-Lorentzian και η αφαίρεση της γραμμής βάσης (background) έγινε με μορφή Shirley.

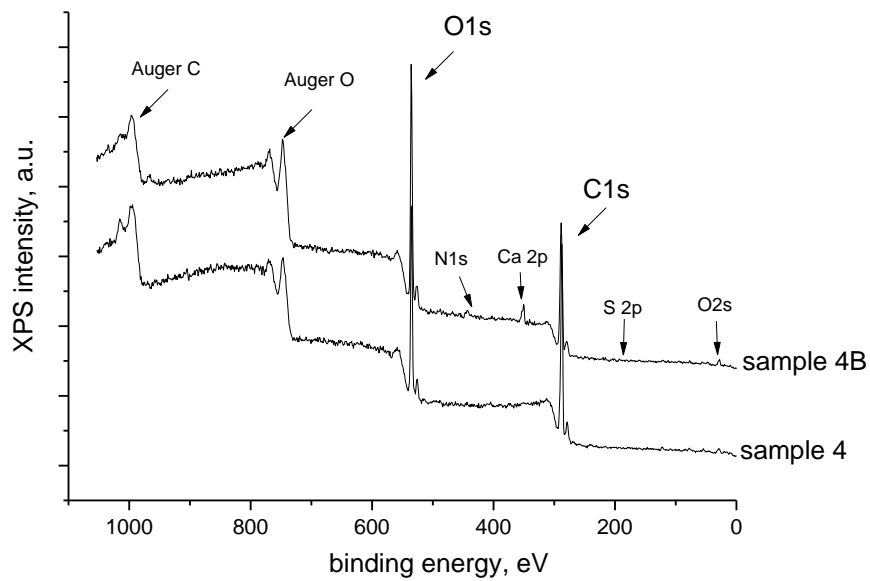


Εικόνα 12.4. Ο αναλυτής ηλεκτρονίων ημισφαιρικού τύπου Phoibos 100-1D-DLD που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις XPS υπό υψηλό κενό, στο εργαστήριο χαρακτηρισμού επιφανειών ΙΕΧΜΗ/ΙΤΕ, Πάτρα, Ρίο.

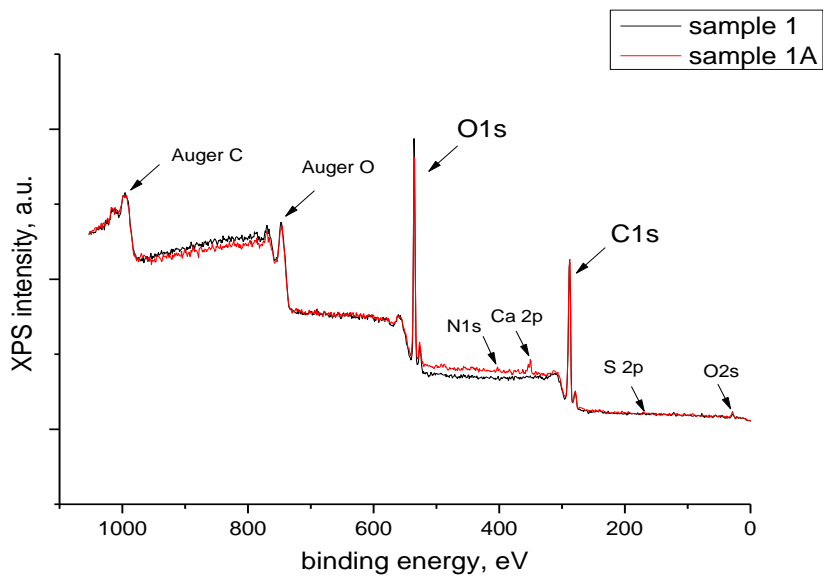
Για τη σύγκριση των δειγμάτων 1, 1A και 4, 4B, όλα τα φάσματα XPS (XPS ευρείας σάρωσης) παρουσιάζονται παρακάτω, προκειμένου πρώτα να γίνει μια γρήγορη αναγνώριση των στοιχείων που υπάρχουν στην επιφάνεια (Εικόνες 5,6). Είναι λογικό ότι το συνολικό φάσμα XPS (XPS wide scan) και για τα δύο δείγματα κυριαρχείται από τις κορυφές C και O $_2$. Στο δείγμα 1 A και 4 B υπάρχει επιπλέον η κορυφή CaCO $_3$.



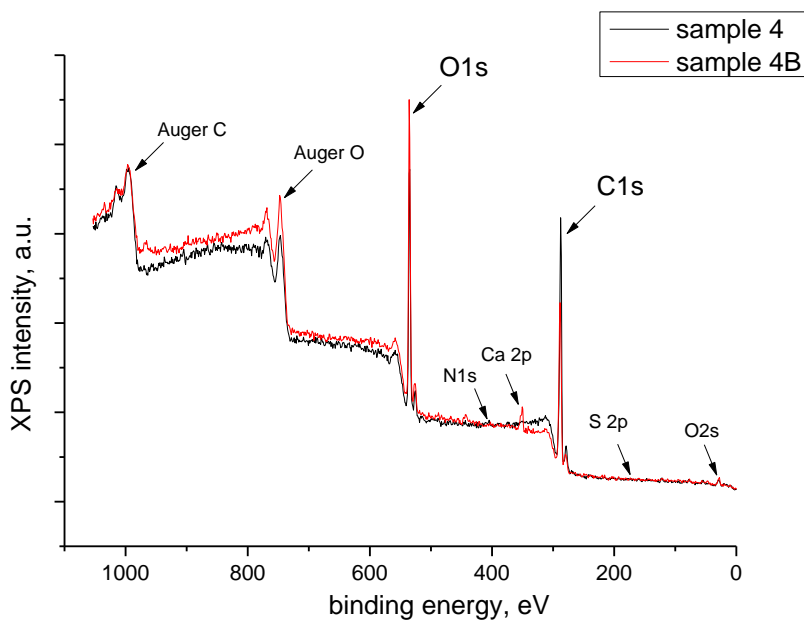
Εικόνα 12.5. Συγκριτική ευρεία σάρωση XPS(wide scan) για τα δείγματα 1, 1A. Το δείγμα 1A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1



Εικόνα 12.6. Συγκριτική ευρεία σάρωση XPS(wide scan) για τα δείγματα 4,4B. Το δείγμα 4B έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1



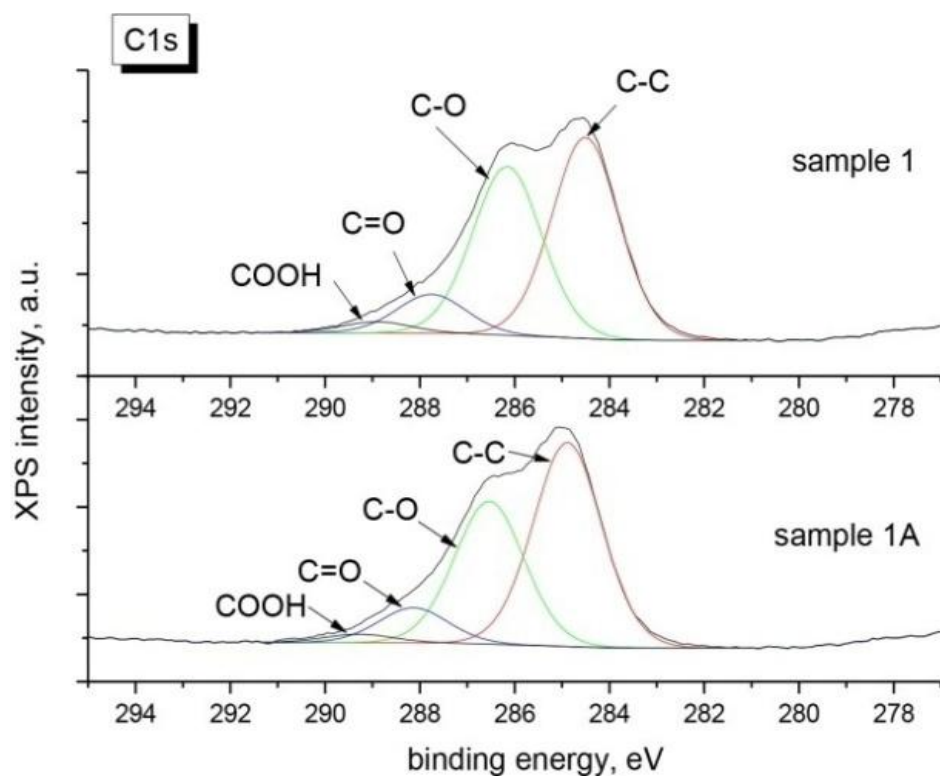
Εικόνα 12.7. Συγκριτική ευρεία σάρωση XPS(wide scan) για τα δείγματα 1, 1A. Το δείγμα 1A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1, εμφανής ο εντοπισμός Ca.



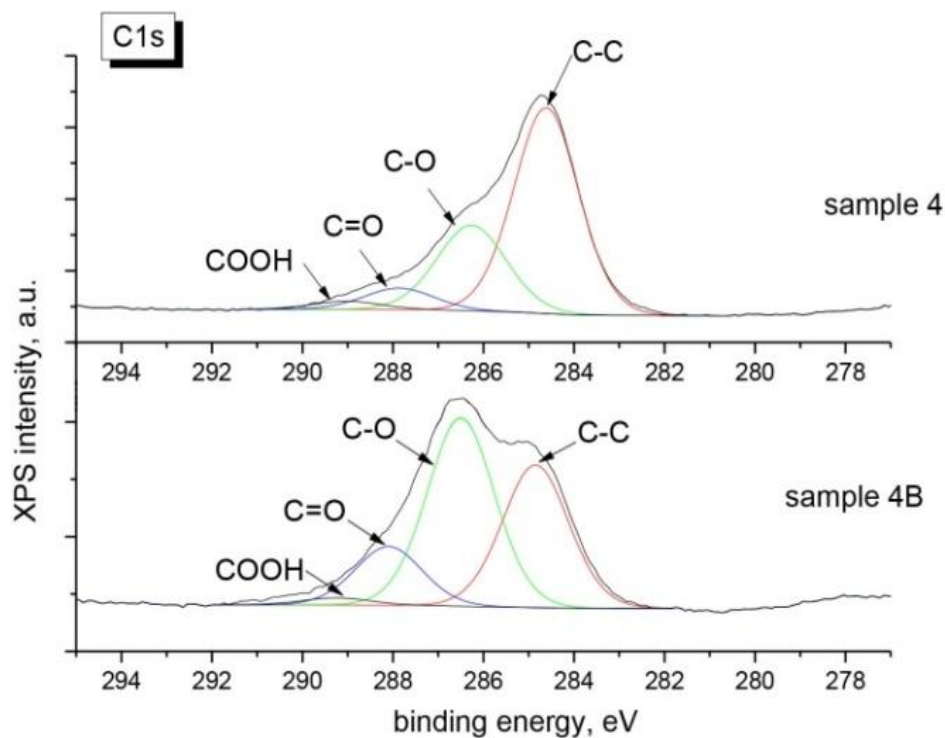
Εικόνα 12.8. Συγκριτική ευρεία σάρωση XPS(wide scan) για τα δείγματα 4, 4B. Το δείγμα 4B έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1, εμφανής ο εντοπισμός Ca.

Στη συνέχεια παίρνουμε τα φάσματα των επιμέρους στοιχείων με μεγαλύτερη ευκρίνεια ώστε να μπορούμε να κάνουμε μια ποσοτική ανάλυση και να δούμε τις διάφορες καταστάσεις

οξειδωσης των στοιχείων, ειδικά τον άνθρακα που μας ενδιαφέρει στη συγκεκριμένη περίπτωση. Για τα δείγματα 1 και 1A τα φάσματα άνθρακα φαίνονται στην εικόνα 12.9.



Εικόνα 12. 9. Συγκριτικό φάσμα XPS για τον C στα δείγματα 1, 1A
Το δείγμα 1A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12. 1



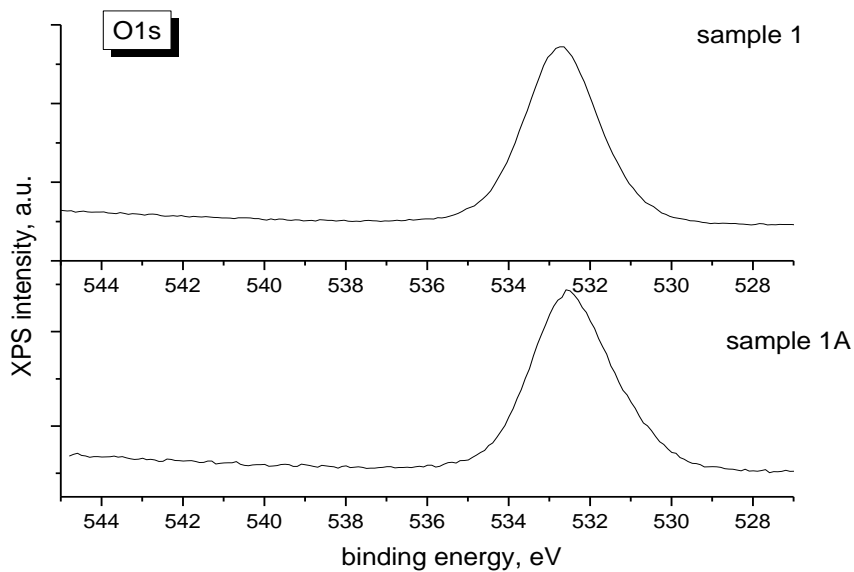
Εικόνα 12.10. Συγκριτικό φάσμα XPS για το C στα δείγματα 4, 4B
Το δείγμα 4B έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12. 1

Τα αντίστοιχα φάσματα για τα δείγματα 4 και 4B φαίνονται στην εικόνα 12.10 (Fras et al., 2005; Beamson et al., 1992; Chastain et al., 1995; Ruigang et al., 2005). Ακολουθεί ο Πίνακας 12.3 με τα ποσοστά των διαφορετικών τύπων άνθρακα στα 4 δείγματα.

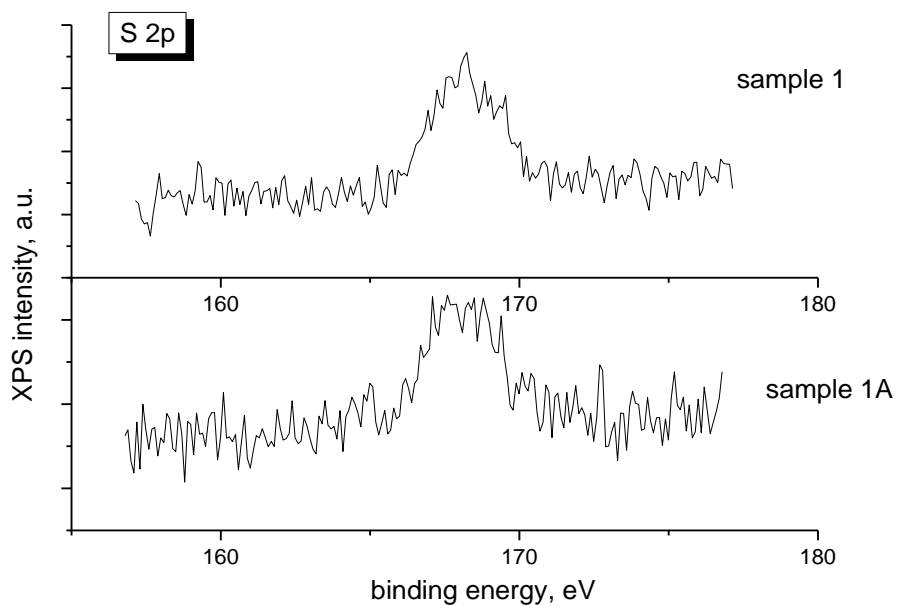
Πίνακας 12. 3. Τα ποσοστά των διαφορετικών τύπων άνθρακα στα δείγματα 1, 1A, 4,4B.

Sample	Peak C-C, %	Peak C-O, %	Peak C=O, %	Peak COOH,%
1	47,26	40,7	9,38	2,66
1A	51,88	36,9	9,06	2,16
4	62,56	27,83	7	2,6
4B	35,66	47,72	14,83	1,79

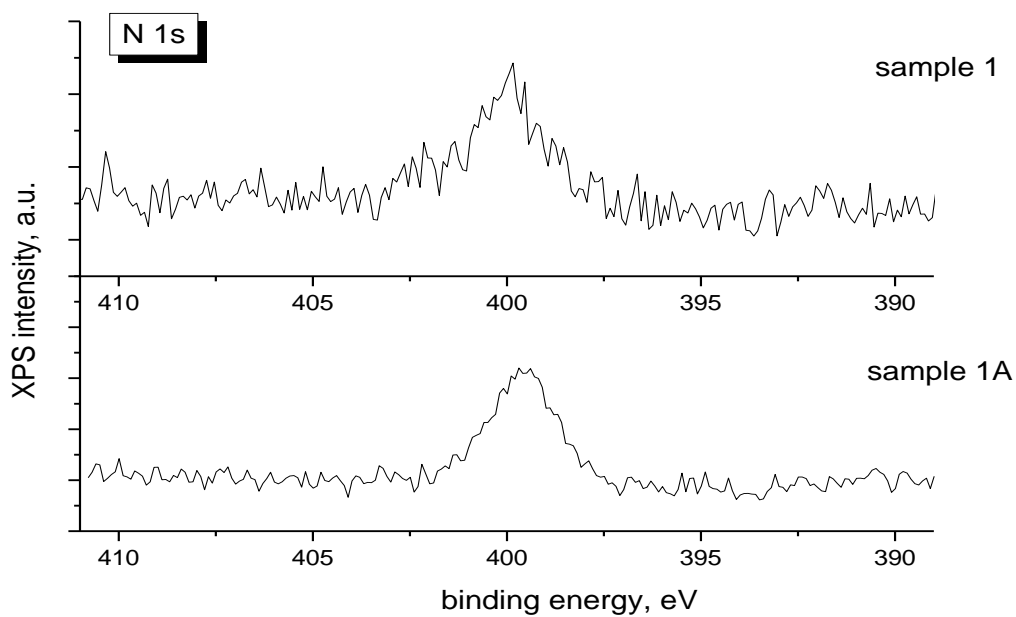
Από την εικόνα 12.9 και τον Πίνακα 12.3, φαίνεται ότι υπάρχει μείωση των ειδών οξειδωμένου άνθρακα (C-O, C=O, COOH) στο δείγμα 1A, όπου έχει υποστεί επεξεργασία με Ca(OH)_2 , σε σύγκριση με το δείγμα 1, το οποίο δεν έχει υποστεί επεξεργασία. Αντίθετα, στο δείγμα 4B οι κορυφές των ειδών οξειδωμένου άνθρακα, C-O και C=O, αυξήθηκαν σημαντικά επειδή το δείγμα αυτό έχει υποστεί επεξεργασία με μεθυλοκυτταρίνη (επιπλέον και με Ca(OH)_2) και έτσι αυτές οι κορυφές κυριαρχούν στο φάσμα άνθρακα που αντιστοιχεί σε μεθυλοκυτταρίνη (εικόνα 12.8 και Πίνακας 12.3). Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τον Πίνακα 12.3 (ποσοτική ανάλυση των δεδομένων), όπου η αναλογία οξυγόνου προς άνθρακα (O/C) μειώνεται στην περίπτωση του δείγματος 1A σε σύγκριση με το δείγμα 1, αλλά αυξάνεται σημαντικά στο δείγμα 4B λόγω της επεξεργασίας με μεθυλοκυτταρίνη. Η κορυφή -COOH μειώνεται αισθητά στα χημικά επεξεργασμένα δείγματα 1A και 4B. Τα φάσματα XPS στοιχείων οξυγόνου, θείου, αζώτου και ασβεστίου για τα δείγματα 1 και 1A δίνονται παρακάτω (Heijnesson et al., 2006; Fardin et al., 2005; εικόνα 12.9-12.12)



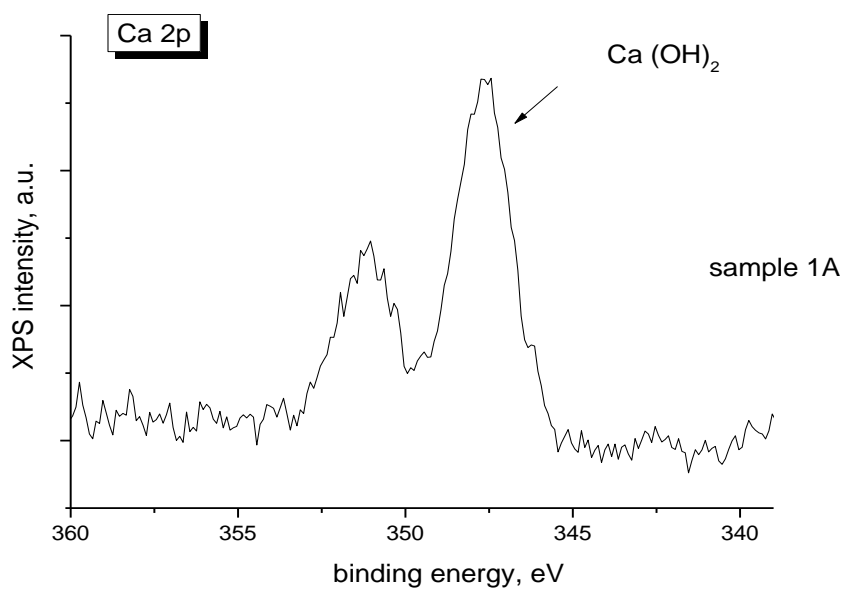
Εικόνα 12.11. Συγκριτικό φάσμα XPS για O σε δείγματα 1, 1A
 Το δείγμα 1A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1



Εικόνα 12.12. Συγκριτικό φάσμα XPS για S στα δείγματα 1, 1A
 Το δείγμα 1A έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12. 1

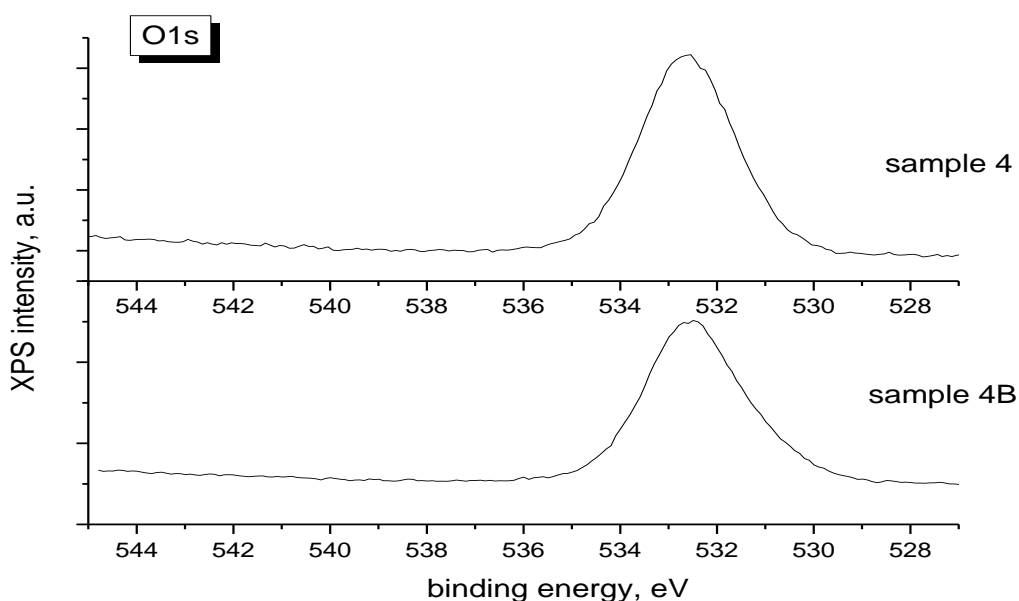


Εικόνα 12.13. Συγκριτικό φάσμα ΧΡS για Ν στα δείγματα 1, 1Α
 Το δείγμα 1Α έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1.

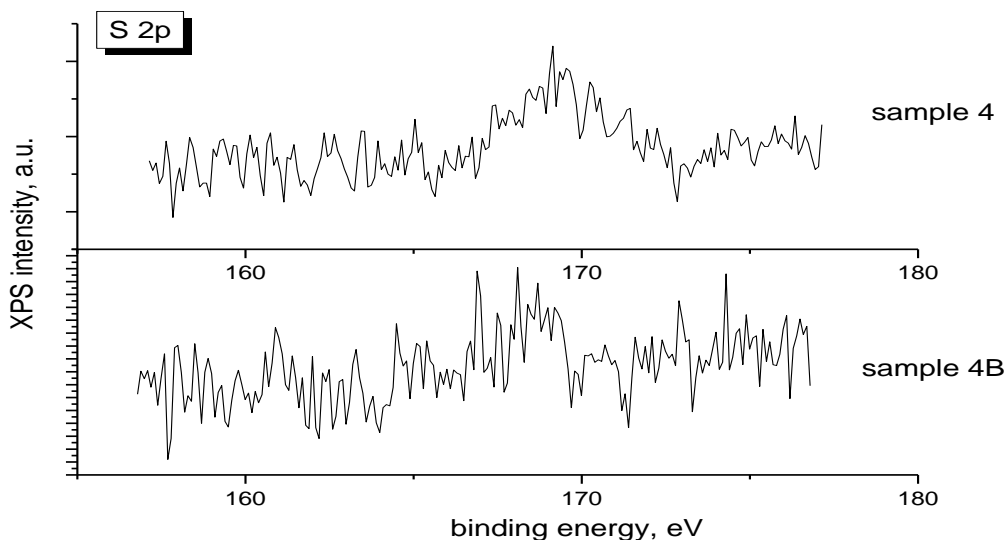


Εικόνα 12.14. Φάσμα ΧΡS για Ca στο δείγμα 1Α
 Το δείγμα 1Α έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 1

Τα αντίστοιχα φάσματα για τα δείγματα 4 και 4Β φαίνονται στις εικόνες 12.14 -12.16.



Εικόνα 12.15. Συγκριτικό φάσμα XPS για O σε δείγματα 4, 4B
 Το δείγμα 4B έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 1



Εικόνα 12.16. Συγκριτικό φάσμα XPS για S σε δείγματα 4, 4B
 Το δείγμα 4B έχει υποστεί χημική επεξεργασία, πίνακας 12.1.

Ο Πίνακας 4 δείχνει την ποσοτική ανάλυση των δεδομένων για όλα τα δείγματα (1, 1A, 4, 4B). Οι αναλογίες που δίνονται παραπάνω είναι ατομικές αναλογίες (όχι αναλογίες μάζας), δηλαδή αναλογίες ατόμων ή γραμμομορίων. Με την τεχνική XPS δεν δίνεται η απόλυτη ποσότητα ενός στοιχείου, αλλά απλώς μια αναλογία σε σχέση με κάποια άλλη αναφορά.

Πίνακας 12.4. Ποσοτική ανάλυση για τα δείγματα 1, 1A, 4, 4B.

Sample	Ca/C	N/C	S/C	O/C
1	---	0.0062	0.004	0.506
1A	0.02	0.0142	0.0032	0.416
4	---	0.0027	0.0025	0.346
4B	0.031	0.0083	---	0.562

12.9. Συμπεράσματα XPS

Τα οξειδωμένα είδη άνθρακα, $-CO$, $-C=O$, $-COOH$, που παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην αποικοδόμηση της αλυσίδας της κυτταρίνης, μειώνονται στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με $Ca(OH)_2$, ενώ στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με $Ca(OH)_2$ και MC υπάρχει μείωση μόνο ως προς το $-COOH$ (Zghari et al., 2018; Zou et al., 1996a). Και εδώ υπάρχει συμφωνία μετρήσεων FTIR και XPS.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μετρήσεις στα XPS αζώτου και θείου (και κατ' επέκταση των οξειδίων τους), δύο εξωγενών βασικών παραγόντων αποδόμησης, των οποίων οι κορυφές είναι πολύ εξασθενημένες, γεγονός που ερμηνεύεται από τις ελεγχόμενες συνθήκες διατήρησης του αρχειακού υλικού. Με βάση όλα τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι η χημική επεξεργασία συμβάλλει στη βελτίωση της χημικής σύστασης της κυτταρίνης, αδρανοποιώντας αρκετούς παράγοντες αποδόμησης, ενισχύοντας τις κρυσταλλικές της περιοχές, βελτιώνοντας κατά συνέπεια τις φυσικοχημικές ιδιότητες του αρχειακού χαρτιού (Brandis et al., 1997; Zervos et al., 2010; Moropoulou et al., 2001).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η κυτταρίνη, οι ημικυτταρίνες και η λιγνίνη αποτελούν τα κύρια συστατικά του χαρτιού. Στο χαρτί περιέχονται και διάφορα πρόσθετα. Στη χρήση τους οφείλεται κυρίως η υψηλή οξύτητα και η μικρή διάρκεια ζωής πολλών ιστορικών χαρτιών. Όσο μεγαλύτερα είναι τα ποσοστά της κυτταρίνης στο χαρτί τόσο καλύτερη είναι και η ποιότητά του.

Οι μύκητες είναι κατώτεροι φυτικοί οργανισμοί (χωρίς χλωροφύλλη) με ικανότητα ραγδαίας ανάπτυξης. Ζουν σε μορφή ινιδίων πάνω στα οργανικά υλικά και σχηματίζουν ολόκληρες αποικίες ποικίλων χρωμάτων. Τα χρώματα που παράγουν βάφουν ανεξίτηλα το χαρτί. Τρέφονται από τους πολυσακχαρίτες (κυτταρίνη χαρτιού) και διασπούν τα μακρομόριά τους με εκκρίσεις ειδικών ουσιών (ενζύμων), αυτές οι ουσίες είναι που βάφουν και δημιουργούν λεκέδες στο χαρτί. Αυτό φαίνεται καθαρά στις εικόνες του SEM.

Οι μύκητες αναπτύσσονται όταν οι συνθήκες το επιτρέψουν: απαιτούν σχετική υγρασία από 65-80% και όξινο περιβάλλον, ενώ ευνοούνται από υψηλές θερμοκρασίες 20-30 °C. Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, το αιθυλενοξειδίο (T-Gas) απέκτησε ευρεία αποδοχή στην απολύμανση βιβλιοθηκών και αρχείων. Η μεγάλη δυσκολία στη χρήση του βρίσκεται στο ότι απαιτούνται ειδικές εγκαταστάσεις και αυστηρά εξειδικευμένο προσωπικό. Αυτό το βιοκτόνο έχει μοναδική αποτελεσματικότητα σε έντομα και μικροοργανισμούς - μύκητες, με ελάχιστες αρνητικές συνέπειες στις αρχαιακές καθώς και μουσειακές συλλογές. Τα δείγματα στην εργασία αυτή έχουν απολυμανθεί με T-Gas.

Το χαρτί στις απολύμανσεις με T-Gas συμπεριφέρεται πολύ καλύτερα από τα άλλα υλικά. Η εκρόφηση του αερίου είναι ταχύτερη από άλλα υλικά. Στην πράξη αποδείχθηκε ότι οι αεροπλύσεις δεν ήταν δυνατό να πετύχουν τιμές κάτω από τα 2 ppm. Οι τελικές μετρήσεις σε αέριο πριν την τοποθέτηση του υλικού στον κυρίως αρχαιακό χώρο πρέπει αυστηρά να δείχνουν μηδενικές τιμές. Η εκρόφηση του αερίου είναι ταχύτερη από άλλα υλικά. Στην πράξη αποδείχθηκε ότι οι αεροπλύσεις δεν ήταν δυνατό να πετύχουν τιμές κάτω από τα 2 ppm. Η απολύμανση του αρχαιακού υλικού (από το οποίο προέρχονται τα δείγματα) με οξείδιο του αιθυλενίου ήταν η πρώτη εφαρμογή της μεθόδου σε αρχαιακό υλικό στην Ελλάδα. Στις καλλιέργειες που έγιναν για το έλεγχο της αποτελεσματικότητας του T-gas επλέχθηκαν δείγματα με εμφανή σημάδια μούχλας. Κάποια από αυτά είχαν απολυμανθεί και άλλα όχι. Επίσης κάποια φυλάσσονταν σε ελεγχόμενες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας, $T=16\pm 2^{\circ}\text{C}$, $\text{RH}=50\pm 5\%$ (Σ.Σ) και κάποια όχι. Στο απολυμασμένο υλικό που βρίσκεται εντός ψυγείου (συνθήκες συντήρησης) δε διαπιστώθηκε σε καμία περίπτωση ανάπτυξη μυκήτων. Στο απολυμασμένο υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης παρατηρήθηκε ανάπτυξη μυκήτων. Το υλικό αυτό έμενε εκτός συνθηκών συντήρησης για αρκετό χρονικό διάστημα. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι δεν αρκεί η απολύμανση για την καταστροφή των μυκήτων για πάντα. Όσο υπάρχουν μη ελεγχόμενες συνθήκες, ευνοϊκές για την ανάπτυξη των μυκήτων (θερμοκρασία, υγρασία, έκθεση σε περιβάλλον μη απολυμασμένο) είναι πιθανό να συμβεί ανάπτυξη. Συγκεκριμένα, στο υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης βρέθηκαν 2 είδη μυκήτων: Ένα έντονα πράσινο, που στο τρυβλίο εξαπλωνόταν σε ομόκεντρους κύκλους και ένα που ήταν αρχικά λευκό και στη συνέχεια εξαπλωνόταν πολύ γρήγορα με ακανόνιστη μορφή αποικιών και μετά από 2 εβδομάδες παραμονής πρασίνιζε στο πάνω μέρος (πράσινα σπόρια).

Και στα 2 είδη οι δειγματοληψίες έγιναν από χαρτί το οποίο δεν είχε πάθει μεγάλη καταστροφή από την ύπαρξη των μυκήτων. Απλά εμφανίζονταν ως μικρές σφαιρικές αποικίες, με μέγεθος διαμέτρου 1-2 mm ή λίγο μεγαλύτερες. Η «λευκή» αποικία παρουσιάζει τη πιο γρήγορη εξάπλωση σε συνθήκες καλλιέργειας. Πιθανότατα πρόκειται για τα είδη *Aspergillus niger* και *Penicillium chrysogenum*.

Γενικά, επισημαίνεται πως εκτός συνθηκών συντήρησης ευνοείται η εμφάνιση μυκήτων. Όμως δεν παρατηρείται ανάπτυξη σε μεγάλη έκταση. Στο απολυμασμένο επεξεργασμένο υλικό δεν παρατηρήθηκε ανάπτυξη μυκήτων, δεδομένου ότι η επεξεργασία καθιστά το χαρτί μη ευνοϊκό γι' αυτούς. Στο μη απολυμασμένο υλικό βρέθηκαν δείγματα προσβεβλημένα από μύκητες. Ο μύκητας που παρατηρείται εκεί βρέθηκε με την εξής μορφή αποικιών: κυκλικές πράσινες αποικίες. Αυτό το υλικό εκτός συνθηκών συντήρησης παρουσιάζει κίνδυνο προσβολής. Μέσα στο ψυγείο οι μύκητες δεν αναπτύσσονται, αλλά διατηρούν την ικανότητα της αναπαραγωγής (μορφή σπορίων) όταν βρεθούν σε κατάλληλες συνθήκες.

Στους αρχειακούς χώρους όπου υπάρχουν συνθήκες συντήρησης (ψυγείο) μετά από έλεγχο μικροβιακού φορτίου με παραμονή 15 min ανοιχτού τρυβλίου σε αυτό, υπήρξε ανάπτυξη μυκήτων, γεγονός που σημαίνει ότι μύκητες υπάρχουν, στους χώρους αυτούς σε λανθάνουσα μορφή (σπόρια) και αν διακοπεί η ύπαρξη ανασταλτικών για την αύξηση τους συνθηκών, μπορούν να αυξηθούν. Σε κάθε περίπτωση, δε βοηθάει το γεγονός ότι απολυμασμένο και μη απολυμασμένο υλικό βρίσκονται μαζί στον ίδιο χώρο, έστω και αν είναι και σε απόσταση μεταξύ τους. Επίσης και με τη είσοδο και έξοδο ανθρώπων στο χώρο εέγχόμενων ΣΣ μεταφέρονται μύκητες και το επιβαρύνουν μικροβιακά. Δεν είναι δυνατό σε τέτοιες συνθήκες να μην βρίσκονται μύκητες στο χώρο, απλά εξασφαλίζεται λόγω συνθηκών υγρασίας και θερμοκρασίας η μη ανάπτυξή τους. Όταν όμως αυτά τα υλικά βρεθούν σε ευνοϊκές γι' αυτούς συνθήκες, είναι πολύ πιθανό να προσβληθούν. Μέσα στον αρχειακό χώρο (ψυγείο), τουλάχιστον ο καλύτερος διαχωρισμός των απολυμασμένων χαρτιών από τα μη απολυμασμένα θα βοηθούσε στη διατήρηση σχετικά χαμηλού μικροβιακού φορτίου στο χώρο. Γενικά, επισημαίνεται ότι μόνο κάτω από τις ελεγχόμενες συνθήκες αναστέλλεται η ανάπτυξη (όχι η ύπαρξη) μυκήτων. Η έξοδος του χαρτιού από τις ελεγχόμενες συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα, είτε αυτό είναι απολυμασμένο είτε όχι μπορεί να προκαλέσει κινδύνους προσβολής του. Σε ελεγχόμενες ΣΣ στο χώρο φύλαξης αρχείων δεν παρατηρείται εύκολα προσβολή από μύκητες, αλλά και πάλι χρειάζεται προσοχή, ιδιαίτερα στην υγρασία και την θερμοκρασία των χώρων. Θα ήταν καλό η απολύμανση να συνοδεύεται από την αποθήκευση του απολυμασμένου υλικού σε ειδικό ξεχωριστό χώρο για να μην υπάρχει, όσο δυνατό, μικροβιακή επιβάρυνση.

Όπως είναι γενικά γνωστό, η κυτταρίνη είναι πολύ σημαντικό φυσικό πολυμερές. Σε κάθε χημική αντίδραση, η προσβασιμότητα των μορίων κυτταρίνης ως προς το αντιδραστήριο είναι ιδιαίτερα σημαντική στη διαδικασία και αποτελεσματικότητα της αντιμετώπισης των προβλημάτων συντήρησης. Η χημική επεξεργασία στο σύνολο του αρχειακού υλικού πραγματοποιείται εφαρμόζοντας την υγρή μέθοδο Barrow William με 4% $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Από τις φωτογραφίες SEM αλλά και από τη στοιχειακή ανάλυση τόσο σημείων (spot) όσο και επιφανείας (map) προκύπτει ότι ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού, χρονολογία αλλά και σύσταση, παρατηρούμε διαφορετικές ποσότητες εγκλεισμάτων καθώς επίσης ότι

ανάλογα με την ποιότητα του χαρτιού, χρονολογία αλλά και σύσταση, παρατηρούμε διαφορετική σύσταση εγκλεισμάτων.

Όλα τα δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί επεξεργασία για την αποκατάσταση και συντήρησή τους εμφανίζουν υψηλά ποσοστά at % για το Ca.

Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης σημείων (spot) σε δείγματα χαρτιού που έχουν υποστεί επεξεργασία για την αποκατάσταση και συντήρησή τους παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση στα ποσοστά at % για το Ca ανάλογα με το σημείο που έχει γίνει η ανάλυση (πάνω σε λευκό εγκλείσμα ή στην περιοχή των ινών).

Σε δείγματα που έχουν υποστεί χημική εξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ τα ποσοστά σε στοιχεία και ενώσεις τους που μελλοντικά μπορεί να προκαλέσουν την διάσπαση της κυταρινικής αλυσίδας έχουν μειωθεί ενώ ταυτόχρονα το CaCO_3 εισάγεται στη δομή της κυταρινής, ώστε να «θυσιαστεί» όταν το χαρτί εκτεθεί σε «επιθετικές» συνθήκες. Φαίνεται ότι η εναπόθεση του έχει ομοιόμορφη κατανομή, γεγονός που εξασφαλίζει την αποτελεσματικότερη και ταχύτερη δράση του.

Πολύ σπουδαία είναι επίσης και η κατανομή CaCO_3 που φαίνεται στις εικόνες του SEM γύρω από περιοχές στις οποίες υπήρξε δράση μυκήτων που δείχνει ότι το αλκαλικό μικροπεριβάλλον που δημιουργείται γύρω από αυτές τις περιοχές δεν ευνοεί την ανάπτυξη μυκήτων (τους καθιστά ανενεργούς) στην περίπτωση που έχουμε επιμόλυνση. Να ξανατονίσουμε ότι οι συνθήκες που ευνοούν την ενεργοποίηση και τη δράση των μυκήτων είναι η υγρασία, η θερμοκρασία και το όξινο περιβάλλον. Στις περιοχές όπου υπήρξε δράση μυκήτων πριν την απολύμανση με T-Gas, οι κυταρινικές ίνες δεν είναι συμπαγής, δεν έχουν «συνέχεια» και αυτό φαίνεται καθαρά στις εικόνες του SEM.

Τα περισσότερα κυταρινικά υλικά αποτελούνται από κρυσταλλικές και άμορφες περιοχές, σε ποικίλες αναλογίες, ανάλογα με την προέλευση και τον τρόπο κατασκευής. Οι φυσικές ιδιότητες της κυταρινής, καθώς και η χημική της συμπεριφορά και δραστηριότητα της, είναι έντονη και επηρεάζεται από τη διάταξη των μορίων της κυταρινής σε σχέση με τον άξονα των ινών. Οι χημικές ουσίες που αντιδρούν με την κυταρινή και οδηγούν τελικά στην αποδόμηση της κυταρινικής αλυσίδας, διεισδύουν μόνο στις άμορφες περιοχές (περιοχές με χαμηλό επίπεδο τάξης) και οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των περιοχών αυτών όπου υπάρχουν κρυσταλλίτες αφήνοντας τις ενδοκρυσταλλικές άμορφες περιοχές ανεπηρέαστες. Οι άμορφες περιοχές στην ανάλυση XRD παρουσιάζουν μικρότερο ύψος και μεγαλύτερο εύρος. Σε διαφορετικές ποιότητες χαρτιού ποικίλει το ποσοστό της κρυσταλλικής και της άμορφης δομής. Για το ίδιο δείγμα χαρτιού η κρυσταλλικότητα αυξάνεται ελαφρώς στην περίπτωση που το δείγμα υποστεί επεξεργασία για τη συντήρηση και αποκατάστασή του. Οι οξείες κορυφές αποδίδονται σε άλατα όπως ο καολίνης που έχει χημικό τύπο $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και από τη στοιχειακή ανάλυση με EDS. Στα επεξεργασμένα δείγματα οι οξείες κορυφές των αλάτων δεν εξαφανίζονται αλλά μειώνεται η έντασή τους. Στα δείγματα, τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται στο CaCO_3 , το οποίο έχει διεισδύσει στις περιοχές της άμορφης κυταρινής κατά την επεξεργασία του χαρτιού με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4%, γεγονός που επίσης βρίσκεται σε συμφωνία με τα

αποτελέσματα από το χαρακτηρισμό των δειγμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και από τη στοιχειακή ανάλυση με EDS.

Με FTIR οι κύριες χαρακτηριστικές δονήσεις των ζωνών κυτταρίνης των ιστορικών μας εγγράφων είναι: 1460, 1432, 1370, 1335, 1317, 1160, 1120, 1050, 1025, 897 cm^{-1} . Εδώ σε όλα τα δείγματά μας βλέπουμε ότι η χημική επεξεργασία αναδεικνύει την κυτταρίνη και τις δονήσεις της. Τα επεξεργασμένα δείγματα έχουν δονήσεις χαμηλότερης έντασης. Άρα, κάμψη C-H, (ψαλιδοειδής και παλλόμενη-δυνατά) εμφανίζεται στα 1500-1300 cm^{-1} , η περιοχή μεταξύ 1200-950 cm^{-1} αντιστοιχεί σε νC-O-C (ισχυρή και μεγάλη με την πολύ έντονη κορυφή στα 1025 cm^{-1}), και οι β-(1,4)-γλυκοσιδικοί δεσμοί σε κυτταρίνη στα 897 cm^{-1} που αποδίδονται στο νC1-C4 (ασθενής και ευρεία). Επιπλέον, η χημική επεξεργασία δεν προάγει τη θραύση των δεσμών C-O-C στον β-(1,4)-γλυκοσιδικό δεσμό (897 cm^{-1}) της κρυσταλλικής κυτταρίνης.

Η μορφή κρυσταλλικής κυτταρίνης (ισχυρή ζώνη) απορροφάται στα 1425 cm^{-1} και αντιστοιχεί σε συμμετρική κάμψη CH_2 σε κρυσταλλωμένη κυτταρίνη I. Ο εμπειρικός δείκτης κρυσταλλικότητας της έχει αναφερθεί με μια αναλογία των κορυφών στο I_{1427}/I_{897} . Ενώ η άμορφη μορφή κυτταρίνης (ασθενής κορυφή) μετατοπίζεται στα 1420 cm^{-1} στην κυτταρίνη II. Το σήμα C-H σε επίπεδο κάμψης στα 1375 cm^{-1} είναι το πιο κατάλληλο για την ένδειξη της κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης σε αναλογία με την κορυφή στα 2900 cm^{-1} (I_{1375}/I_{2900}). Η απορρόφηση της ζώνης στα 1317 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της κρυσταλλικής κυτταρίνης, ενώ η απορρόφηση της ζώνης στα 1330 cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης C-H της άμορφης κυτταρίνης (Abidi et al., 2014; Hajji et. al., 2015). Σε ορισμένα δείγματα η χημική επεξεργασία βελτιώνει την κρυσταλλικότητα, ενώ σε άλλα δείγματα υπάρχει σταθερότητα.

Το φαινόμενο της φυσικής γήρανσης και αποδόμησης της κυτταρίνης συνδέεται πρώτον με την εμφάνιση και αύξηση ενός νέου σήματος απορρόφησης μεταξύ 1800-1500 cm^{-1} και δεύτερον, από αλλαγές στην αναλογία κρυσταλλικής/άμορφης περιεκτικότητας στην περιοχή 1500-1100 cm^{-1} . Η εμφάνιση νέων ζωνών μπορεί να αποδοθεί στις καρβονυλικές ομάδες (1740, 1575 και 1539 cm^{-1}). Στα δείγματα με «χαρτί κακής ποιότητας», εμφανίζονται τέτοιες ζώνες απορρόφησης, αλλά εξαφανίζονται στα χημικά επεξεργασμένα. Δεν εμφανίζονται ζώνες καρβονυλίου στα δείγματα με πολύ καλή ποιότητα χαρτιού, δείγματα 3.

Το προϊόν CaCO_3 της χημικής επεξεργασίας διερευνήθηκε και αναγνωρίστηκε από την κορυφή ασύμμετρης απορρόφησης ευρείας τάσης στα 1425 cm^{-1} (ν_{as}C-O σε CO_3^{2-}) και δύο αδύναμες κορυφές στο 874 (συμμετρική τάση ν_sC-O του CaCO_3) και στα 710 cm^{-1} , σε επίπεδο παραμόρφωση δ(OCCO) στις ομάδες CO_3^{2-} του CaCO_3 . Οι κορυφές είναι χαρακτηριστικά υψηλές στα επεξεργασμένα δείγματα, δείγματα . Η μέγιστη ένταση μειώνεται σε δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με MC. Δεν έχουν συμβεί δραστικές αλλαγές στο ευρύ φάσμα των 1200-850 cm^{-1} . Αυτό μας δείχνει ότι δεν υπάρχουν αλλαγές στην κυτταρίνη και ειδικά στον δεσμό γέφυρας C-O-C της κυτταρίνης (1161 cm^{-1}), και στον δεσμό Calk-O-C της σκελετικής δόνησης του πολυσακχαριδικού δακτυλίου (1030 cm^{-1} , πυρανόζη). Επομένως, η χημική επεξεργασία δεν επηρεάζει τους C1-O-C4 β-(1,4) - γλυκοσιδικούς δεσμούς (897 cm^{-1}) μεταξύ των μονάδων σακχάρου πυρανόζης κυτταρίνης, με αποτέλεσμα σχεδόν να εξαφανίζεται η ζώνη στα 874 cm^{-1} . Οι γλυκοσιδικοί δεσμοί (897 cm^{-1}) είναι παρόντες και ισχυροί σε όλα τα επεξεργασμένα δείγματα.

Πρώτα από όλα πρέπει να σημειώσουμε ότι τα ποσοστά υγρασίας σε όλα τα δείγματα είναι ικανοποιητικά (περίπου 3440 cm^{-1}), πράγμα που σημαίνει ότι οι συνθήκες αποθήκευσης του αρχειακού υλικού εξασφαλίζουν την υγρασία 2%-3% που έχει η διεθνής βιβλιογραφία για συντήρηση παρέχει αρχεία. Η επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ οδηγεί σε μικρή αύξηση της κρυσταλλικής επιφάνειας (1111 cm^{-1}) και μείωση της άμορφης (900 cm^{-1}) περιοχής.

Η λιγνίνη δεν εμφανίζει ισχυρές κορυφές στα δείγματα με «χαρτιά καλής ποιότητας», ενώ κορυφές υπάρχουν στα δείγματα «κακής ποιότητας χαρτιά» μικρότερης έντασης στα επεξεργασμένα δείγματα. Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) εμφανίζεται με πολύ έντονες κορυφές στα επεξεργασμένα δείγματα (λιγότερο έντονες σε αυτά που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με MC.

Αυτό σημαίνει ότι το επεξεργασμένο υλικό έχει αποκτήσει ισχυρό αλκαλικό απόθεμα, το οποίο διατηρείται για πολλά χρόνια, ικανό να αντιμετωπίσει ενδογενείς και εξωγενείς παράγοντες που υποβαθμίζουν την αλυσίδα της κυτταρίνης. Οι μετρήσεις FTIR επιβεβαιώνονται με τις μετρήσεις XPS.

Τα οξειδωμένα είδη άνθρακα, $-\text{CO}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, που παίζουν κυρίαρχο ρόλο στην αποδόμηση της αλυσίδας της κυτταρίνης, μειώνονται στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ενώ στα δείγματα που έχουν υποστεί επεξεργασία με $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και MC υπάρχει μείωση μόνο ως προς το $-\text{COOH}$. Και εδώ υπάρχει συμφωνία μετρήσεων FTIR και XPS.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μετρήσεις στα XPS αζώτου και θείου (και κατ' επέκταση των οξειδίων τους), δύο εξωγενών βασικών παραγόντων αποδόμησης, των οποίων οι κορυφές είναι πολύ εξασθενημένες, γεγονός που ερμηνεύεται από τις ελεγχόμενες συνθήκες διατήρησης του αρχειακού υλικού. Με βάση όλα τα παραπάνω μπορούμε να πούμε ότι η χημική επεξεργασία συμβάλλει στη βελτίωση της χημικής σύστασης της κυτταρίνης, αδρανοποιώντας αρκετούς παράγοντες αποδόμησης, ενισχύοντας τις κρυσταλλικές της περιοχές, βελτιώνοντας κατά συνέπεια τις ιδιότητες της μικροδομής του αρχειακού χαρτιού.

Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι οι συνθήκες συντήρησης (θερμοκρασίας και υγρασία $T = 18 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ και $\text{RH} = 50 \pm 5\%$), ο φωτισμός, τα φίλτρα για την απομάκρυνση αερίων ρύπων και αιωρούμενων σωματιδίων και η χημική επεξεργασία με διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 4% καθορίζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό τη φυσικοχημική συμπεριφορά και τις ιδιότητες του αρχειακού υλικού. Σε συνθήκες συντήρησης, αναστέλλεται η ανάπτυξη (όχι η ύπαρξη) ακόμη και των ενεργών και η αποδόμηση της κυτταρινικής αλυσίδας «φρενάρεται». Αδρανοποιούνται οι μηχανισμοί που φθείρουν το χαρτί και να εξασφαλίζεται έτσι η μακροζωία του πρωτοτύπου, δίχως σε καμία περίπτωση να κινδυνεύσει η πληροφορία που υπάρχει σε αυτό. Εξασφαλίζεται στο αρχειακό υλικό το 2% - 3% υγρασίας επί του βάρους του, δεν επιτρέπονται έτσι οι διαστολές και συστολές του χαρτιού (άρα και σε μικρότερο βαθμό το «σπάσιμο» - αποδόμηση της κυτταρινικής αλυσίδας) και δεν ευνοείται η ανάπτυξη μυκήτων - μούχλας. Επισημαίνουμε ότι για την ανάπτυξη μούχλας απαιτούνται υψηλά ποσοστά υγρασίας και θερμοκρασίας και μικροπεριβάλλον όξινο. Η απολύμανση - αποστείρωση εκμηδενίζει την πιθανότητα εμφάνισης μούχλας στα ήδη προσβεβλημένα χαρτιά, αφού το T-Gas (οξείδιο του αιθυλενίου) ήταν και είναι το πλέον αποτελεσματικό μυκητοκτόνο, αυτό άλλωστε επιβεβαιώνεται και εργαστηριακά με τις καλλιέργειες.

Η χημική επεξεργασία αδρανοποιεί την δράση των ενδογενών και εξωγενών παραγόντων αποδόμησης του χαρτιού και δημιουργείται αλκαλικό μικροπεριβάλλον μη ανάπτυξης μυκήτων στο χαρτί. Σε συνδυασμό με την υγρασία και θερμοκρασία που πρέπει να εξασφαλίζεται στα αρχειοστάσια περιορίζεται στο ελάχιστο η περίπτωση ανάπτυξης τους ακόμα και στα υλικά που τα σπόρια της μούχλας είναι γενετικά όχι εξοντωμένα. Ο ελεγχόμενος αερισμός δεν επιτρέπει τη δράση εξωτερικών αέριων ρύπων στο χαρτί, ειδικά φίλτρα ενεργού άνθρακα κατακρατούν σε μεγάλα ποσοστά τους ρύπους αυτούς.

Οι φάκελοι και τα κουτιά με υψηλές προδιαγραφές (αντιόξινα με αλκαλικό απόθεμα – αντιμυκητιακή προστασία με υψηλά ποσοστά σε α-κυτταρίνη, free lignin) στους οποίους αποθηκεύονται τελικά τα ντοκουμέντα είναι η τελική πρόσθετη ασπίδα προστασίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΡΕΥΝΕΣ

Αυτό που πρέπει άμεσα να προγραμματιστεί από αρχειακά ιδρύματα είναι η οργάνωση δειγμάτων τα οποία θα μπορούσαν να μελετηθούν με φυσική γήρανση και όχι με την κλασική τεχνητή γήρανση διότι τα αποτελέσματά της δεν αντιστοιχούν στην πραγματική φυσικοχημική συμπεριφορά των δειγμάτων. Η παρακολούθηση των μυκήτων είναι ένα μεγάλο πεδίο έρευνας για τα αρχεία και ειδικά αν αυτό συνδεθεί με την τήρηση συνθηκών συντήρησης ή μή, με την απολύμανση του χαρτιού με μυκητοκτόνα με τη δράση και την προστασία που παρέχουν τα μυκητοανασταλτικά, με την χημική επεξεργασία και την δημιουργία αλκαλικού αποθέματος κλπ. Να επισημάνουμε ότι οι μύκητες είναι η δεύτερη μεγάλη αιτία καταστροφής αρχείων μετά τις φυσικές καταστροφές. Τα τελευταία χρόνια γίνεται μια προσπάθεια διερεύνησης διάφορων νανοϋλικών που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν μυκητοανασταλτικά, αλλά και στην χημική επεξεργασία του χαρτιού με στόχο την δημιουργία αλκαλικού αποθέματος. Δεν έχει εξακριβωθεί όμως ακόμη η επίδραση τους στο χαρτώο υλικό σε βάθος χρόνου, είναι ένα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας.

Το SEM και το XRD πραγματικά είναι πολύ αξιόπιστα εργαλεία στη μελέτη της κυτταρίνης. Το FTIR και το XPS όμως πραγματικά την έρευνα στο αρχειακό χαρτί την προεκτείνουν σε βαθύτερα επίπεδα της μικροδομής του και τα συμπεράσματα σίγουρα θα φανούν πολύ χρήσιμα στο μέλλον για την φυσικοχημική πορεία Ιστορικών και μη αρχείων, έργων τέχνης, μνημείων, αντικειμένων κλπ. Αξίζει λοιπόν κάποιος ερευνητής που έχει πάνω από όλα μεράκι για το «Ιστορικό χαρτί» να ασχοληθεί και να βγάλει καινούργια συμπεράσματα που θα συμβάλλουν στην διάσωση της πολιτιστικής μας κληρονομιάς.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ΣΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ

Goidanich, G., (1966). Εγχειρίδιο Φυτοπαθολογία, εκδόσεις «Γκιούρδας», Αθήνα.

Cooper, M. G., Hausman, E. R., (2011). Το Κότταρο: Μία Μοριακή Προσέγγιση, (μτφρ.) Βακάκη Β., Κοκκινάκη Α., Λάκκα Λ., Χατζηδημητρίου Α. Ν., Χηνοπούλου Ο., Αλεξανδρούπολη: Ακαδημαϊκές Εκδόσεις Ι. Μπάσδρα. σσ 977.

Skoog, Holler, Nieman (2002). Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Εκδόσεις Κωσταράκη, σελ. 331-332, 350-352, 633- 638.

Βαλαβανίδης, Α., (2006). Φασματοσκοπία Οργανικών Ενώσεων. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Γιανίκου, Μ., Κανακάρη, Ο., (2021). Υδατόσημα στα εργαστήρια συντήρησης των Γενικών Αρχείων του Κράτους (ΓΑΚ), τεκμηρίωση και ανάδειξη, Bodosaki Lectures on Demand (BLOD), Ίδρυμα Μποδοσάκη, Αθήνα.

Ζερβός, Σ., (2015). Συντήρηση και Διατήρηση Χαρτιού, Βιβλίων και Αρχεϊακού Υλικού, Σύνδεσμος ελληνικών ακαδημαϊκών βιβλιοθηκών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Θεοφανίδης, Θ., Αναστασοπούλου, Ι., (1997). Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία. ΕΜΠ, Αθήνα, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις.

Καραγκούνη-Κύρτσου, Α.Δ., (2001). Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μικροβιολογίας, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εκδόσεις Σταμούλη Α.Ε.

Κουή, Μ (2005). Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού Υλικών. Σημειώσεις για το μάθημα και το εργαστήριο του 8ου εξαμήνου του Τμήματος Επιστήμης και Μηχανικών Υλικών του ΕΜΠ, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Δομή Ατόμων και Μορίων - Φασματοσκοπία, Υποχρεωτικό Μάθημα Υλικών, Αθήνα, σελ. 1- 169.

Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακάς, Π., & Χειλάκου, Ε. (2015). Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση [Κεφάλαιο]. Στο Κουή, Μ., Αβδελίδης, Ν., Θεοδωρακάς, Π., & Χειλάκου, Ε. 2015. Μη καταστρεπτικές και φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών [Προπτυχιακό εγχειρίδιο].

Κουή, Μ., Μοροπούλου, Α., Αναστασοπούλου, Ι., Μπατής, Γ., Καραγιάννη, Χ., Σιμιτζής, Ι., Υφαντής, Δ., Δημοτικάλη, Δ., Ζουμπουλάκης Λ. (2003). «Ενόργανες και μη καταστρεπτικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών - Εφαρμογές στο εργαστήριο και επί τόπου», Εργαστηριακές Σημειώσεις για το προπτυχιακό μάθημα «Υλικά» του 7ου εξαμ. Χημ. Μηχ.

Κουτσουμανής, Κ., (2010). Συμπληρωματικές Σημειώσεις Γενικής Μικροβιολογίας, Τμήμα Εκδόσεων Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Μηνάς, Αν., (2010). Εργαστηριακές Ασκήσεις Γενικής Μικροβιολογίας, Γραμμικό, Λάρισα.

Μοροπούλου Α., (2003a). "Χαρακτηρισμός, έλεγχος ποιότητας, διάγνωση φθοράς και συντήρηση δομικών υλικών. Μεθοδολογία ενόργανων και μη καταστρεπτικών τεχνικών". Διδακτικές σημειώσεις του μαθήματος, Φθορά και προστασία υλικών, 9ο εξάμηνο, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αθήνα, σσ.271-302.

Μοροπούλου Α., Ζερβός Σ. (2001). "Ειδικές Τεχνικές και Τεχνολογίες Συντήρησης Χαρτιού και Διατήρησης Αρχείων" Διδακτικές Σημειώσεις για τα μαθήματα της Β' Κατεύθυνσης του ΔΠΜΣ του ΕΜΠ «Προστασία Μνημείων», Αθήνα ΕΜΠ (2002) β' έκδοση.

Όξενκιουν- Πετροπούλου Μ (2008). Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Έκδοση Συμμετρία, Αθήνα, σσ.21-26.

Σακελλαρίου Μ., Ρεβίθη Α., Σασιάκου Ι., (2021). Καλές Πρακτικές Διατήρησης και Συντήρησης χαρτών τεκμηρίων, τμήμα συντήρησης και διατήρησης εντύπου υλικού και έργων τέχνης, Βιβλιοθήκη της Βουλής των Ελλήνων.

Φιλίππου, Ι (2014). Χημεία και Χημική Τεχνολογία Ξύλου. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Γιαχούδη. σελ. 299-353.

- ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Abad, M. J., Ansuategui, M. and Bermejo, P., (2007). «Active antifungal substances from natural sources», *ARCIVEOC*, Volume 2007, Issue 7, pp. 116-145.

Abidi, N., Cabrales, L., Haigler, C. H., (2014). Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy, *Carbohydrate Polymer*, volume 100, pp. 9-16.

Adamo, M., Brizzi, M., Magaudda, G., Martinelli, G., Plossi-Zappala, M., Rocchetti, F. and Savagnone, F. (2001). 'Gamma radiation treatment of paper in different environmental conditions - Chemical, physical and microbiology analysis.' *Restaurator*, 22(2) pp. 107-131

Afsharpour, M., Rad, F. T. and Malekian, H. (2011). 'New cellulosic titanium dioxide nanocomposite as a protective coating for preserving paper-art-works.' *Journal of Cultural Heritage*, 12 pp. 380-383.

Ahn, K., Henniges, U., Banik, G., & Potthast, A. (2012). Is cellulose degradation due to β-elimination processes a threat in mass deacidification of library books? *Cellulose*, 19(4), 1149-1159. doi: 10.1007/s10570-012-9723-3.

Alexopoulos C.,(1962). *Introductory Mycology*, Willey.

Allsopp, D., Seal, K. and Gaylarde, C., (2004). *Introduction to Biodeterioration*. 2nd ed., United States of America: Press Syndicate of the University of Cambridge.

Anastassopoulou et al., *The use of FT-IR spectroscopy for surface analysis of ancient marbles*, in *Proceedings of 4th International symposium on the conservation on monuments in the Mediterranean basin*", eds. Moropoulou, A., Zezza, F., Kollias E., Papachristodoulou, I., (1997). Technical Chamber of Greece, Vo 2, pp. 29.

Anders, M., (2013). Book and Paper Preservation. In H. Holik (Ed.), *Handbook of Paper and Board: Second Edition*, Vol. 2, pp. 1087-1108.

- Andrady, A. L., Song, Y., Parthasarathy, R., Fueki, K., & Torikai, A. (1991). Photoyellowing of mechanical pulp. *TAPPI journal*, 74(8),162-168.
- Aparajita, S., (2022). Conservation, preservation and protective measures of documents and books in academic library, *International journal of Multidisciplinary Educational Research*, vol.11,ISSUE:8(6).
- Arai, H., (2000) 'Foxing caused by Fungi: twenty-five years of study.' *International Biodeterioration & Biodegradation*, 46 pp. 181-188.
- Archer, D. L., (2004). «Freezing: an underutilized food safety technology?» *International Journal of Food Microbiology*, 90(2) pp. 127-138.
- Ardelean, E., & Melniciuc-Puică, N. (2013). Conservation of paper documents damaged by foxing. *European Journal of Science and Theology*, 9(2), 117-124. *Arkivoc*, VII pp. 116-145.
- Arney, J. S., & Chapdelaine, A. H., (1981). A kinetic study of the influence of acidity on the accelerated aging of paper. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II*(pp. 189-204). Washington, DC: American Chemical Society.
- Arney, J. S., Jacobs, A. J., (1979). Accelerated aging of paper. The relative importance of atmospheric oxidation. *TAPPI Journal*, 62(7), 89-91.
- Ash, N. E., (1984). Recording watermarks by beta-radiography and other means *American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Book and Paper Group, 10th Annual Meeting Postprints* (pp. 7-13). Washington American Institute for Conservation.
- Ash, N. E. (1986). Watermarks research: Rembrandt prints and the development of a watermark archive. *The Paper Conservator*, 10, 64-69.
- Atalla, R. H. (1987). Structures of cellulose. In R. H. Atalla (Ed.), *The structures of cellulose* (pp. 1-14). Washington, DC: American Chemical Society.
- Avalos, J., Limón, M. C. (2015). Biological roles of fungal carotenoids. *Curr. Genet.* 61:309-24
- Bacílková, B. (2006). «Study on the Effect of Butanol Vapours and other Alcohols on Fungi».
- Baer, N. (2001). Risk management, value and decision-making. *The Paper Conservator*, 25, pp. 53-58.
- Ballard, M., Baer, N., (1986). Ethylene Oxide Fumigation: Results and Risk Assessment, *Restaurator*, Vol. 7, 4, pp. 143-168.
- Bank, T. L., Kukkadapu, R. K., Madden, A. S., Ginder-Vogel, M. A., Baldwin, M. E. and Jardine, P. M. (2008). «Effects of gamma-sterilization on the physico-chemical properties of natural sediments», *Chemical Geology*, 251 pp. 1-7.
- Bansa, H., (1998). Aqueous Deacidification - with Calcium or with Magnesium?, *Restaurator*, Vol. 19, 1, pp. 1-40.
- Bansa, H., & Ishi, R. (1999). What fiber for paper strengthening? *Restaurator*, 20(3+4), pp. 198-224.

- Barrett, T. (1989). «Early European Papermaking Methods 1400-1800». *The Paper Conservator*, 13, pp. 7-25.
- Barrett, T. D. (1989). Early European papers/contemporary conservation papers - A report on research undertaken from fall 1984 through fall 1987. *The Paper Conservator*, 13, pp.1-108.
- Barrett, T., Lang, P., Waterhouse, J., Cook, J., Cullison, S., Fuller, B., . . . Pullman, J. (1996). *Non-destructive measurement of gelatin and calcium content of European papers:1400 - 1800*. Paper presented at the International Conference on Conservation and Restoration of Archive and Library Materials, Pre-prints, Erice.
- Barrow, W. J. (1955). *Manuscripts and documents: their deterioration and restoration*. Charlottesville: University of Virginia Press..
- Barrow, W., (1974). Physical and Chemical properties of the book papers, *Research Laboratory Publications*, Richmond, USA, No 7, pp. 1507-1949.
- Barrow, W., Sproull, R. C., (1959). Permanence in book papers, *Science*, 129, pp.1075-1084.
- Batterham, I. (1998). The Walter Burley Griffin design drawings of the city of Canberra: Conservation work at the National Archives of Australia. *Restaurator*, 19(3), 115-134.
- Baty, W., Sinnott, L., (2005). Models for cellulose depolymerization in paper aging and alkaline pulping, and a benchmark for cellulose efficiency, *Canadian Journal of Chemistry*, 83, pp.1516-1524.
- Beamson, G., Briggs, D., (1992). Cellulose spectra in High resolution XPS of organic polymers, *The Scienta ESCA300 database*, Chisester, pp. 158-159.
- Begin, P., Deschatelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., . . . Zou, X. (1998). The impact of lignin on paper permanence: A comprehensive study of the aging behaviour of handsheets and commercial paper samples. *Restaurator*, 19(3), 135-154.
- Begin, P., Deschatelets, S., Grattan, D., Gurnagul, N., Iraci, J., Kaminska, E., . . . Zou, X. (1999). The effect of air pollutants on paper stability. *Restaurator*, 20(1), 1-21.
- Bello-Gonzalez, T., Rosales-Pantoja, P., Acosta-Gio, A. E. and de Waard, J. H. (2008). «Instrument processing with lauryl dimethyl benzyl ammonium bromide: A challenge for patient safety». *American Journal of Infection Control*, 36(8) pp. 598-601.
- Bennett, J. W. and Klich, M. (2003) «Mycotoxins». *Clinical Microbiology Reviews*. Oxford, July pp. 497-516.
- Bergadi, F., Laachari, F., Elabed, S., Mohammed, I. H. and Ibsouda, S. K. (2014). «Cellulolytic potential and filter paper activity of fungi isolated from ancient manuscripts from the Medina of Fez». *Annals of Microbiology*, 64, October, pp. 815-822.
- Blackwell, J., Kurz, D., Su, M.-Y., & Lee, D. M. (1987). X-ray studies of the structure of cellulose complexes. In R. H. Atalla (Ed.), *The structures of cellulose* (pp. 199-213). Washington, DC: American Chemical Society.

- Brandis, L., Lyall, J., (1997). Properties of Paper in Naturally Aged Books, *Restaurateur*, Vol. 18, pp. 115-130.
- Blake, D. M., Maness, P.-C., Huang, Z., Wolfrum, E. J., Huang, J. and Jacoby, W. a. (1999). «Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells». *Separation & Purification Reviews*, 28(1) pp. 1-50.
- Block, S. S. (ed.) (2001). *Disinfection, Sterilization, and Preservation*. 5th ed., Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins.
- Bluher, A., Haller, U., Banik, G., & Thobois, E. (1995). The application of carbopol poultices on paper objects. *Restaurator*, 16(4), 234-247.
- Bos, A. (1972). The UV spectra of cellulose and some model compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 16, 2567-2576.
- Brammer, A. S. (2003). Southern lyctus beetle. *University of Florida; USDA Forest Service - Wood Products Insect Lab Archives, USDA Forest Service*, from http://entnemdept.ufl.edu/creatures/urban/beetles/s_lyctus_beetle.htm
- Brandis, L. (1994). Summary and evaluation of the testings sponsored by the Library of Congress of books deacidified by the FMC, Akzo and Wei T'o mass deacidification. *Restaurator*, 15(2), 109-127.
- Brown, A. J. E., Mulholland, R., Graham, M., Riley, J., Vassilev, V., Eakins, J., & Furness, K. (2002). When images work faster than words. The integration of content-based Image Retrieval with the Northumbria watermark archive. *Restaurator*, 23(3), 187-203
- Browning, B. L. (1977). The application of chemical and physical tests in estimating the potential permanence of paper and papermaking materials. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value* (pp. 275-285). Washington, DC: American Chemical Society.
- Browning, B., & Wink, W. (1968). Studies on the permanence and durability of paper -I. Prediction of paper permanence. *TAPPI Journal*, 51(4), 156-163.
- Buchmann, W. (1998). Preservation: buildings and equipment. *Janus*, 3, 49-62.
- Bukovsky, V. (1999). Is deacidification a step to the rescue of historic newspapers? *Restaurator*, 20(2), 77-96.
- Bukovsky, V. and Trnkova, M. (2003a). «The influence of secondary chromophores on the light induced oxidation of paper Part I: The influence of light on cellulose and secondary chromophores». *Restaurator*, 24(1) pp. 18-35.
- Bukovsky, V. and Trnkova, M. (2003b). «The influence of secondary chromophores on the light induced oxidation of paper part II: The influence of light on groundwood paper». *Restaurator*, 24(2) pp. 118-132.
- Bukovsky, V. (1997). Yellowing of newspaper after deacidification with methyl magnesium carbonate. *Restaurator*, 18(1), 25-38.

- Burrell M.C.,(2001). "Chemical Analysis, Electron Spectroscopy", in the Encyclopedia of Materials: Science and Technology, General Electric Company, Schenectady, Elsevier Science Ltd., New York, USA, , p.1142-1150
- Butler, C. E., Millington, C. A., & Clements, D. W. G. (1989). Graft polymerization - A means of strengthening paper and increasing the life expectancy of cellulosic archival material. In S. H. Zeronian & H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II. Conservation and characterization* (pp. 34-53). Washington, DC: American Chemical Society.
- Butterfield, F. J. (1987) 'The Potential Long-Term Effects of Gamma Irradiation on Paper.' *Studies in Conservation*, 32(4) pp. 181-191.
- Buyukleyla, M. and Rencuzogullari, E. (2009). «The effects of thymol on sister chromatid exchange, chromosome aberration and micronucleus in human lymphocytes». *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72(3) pp. 943-947.
- Buzio, R., Calvini, P., Ferroni, A., & Valbusa, U. (2004). Surface analysis of paper documents damaged by foxing. *Applied Physics A*, 79, 383-387. doi: DOI: 10.1007/s00339-004-2540-2
- Calvini P.,(2012).The role of the Ekenstam equation on the kinetics of cellulose hydrolytic degradation, *Cellulose* 19(2) pp 313-318.
- Camuffo, D. (1998) *Microclimate for Cultural Heritage*. Amsterdam: Elsevier.
- Cappitelli, F. and Sorlini, C. (2005). «From papyrus to compact disc: the microbial deterioration of documentary heritage». *Critical reviews in microbiology*, 31(1919) pp. 1-10.
- Carley A.F,(2001). "Surface Analysis: X-ray Photoelectron Spectroscopy", in the Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Cardiff University, Elsevier Science Ltd., UK, , p.8991-8996.
- Carrapella, E. E., Powell, E. M., Rutiser, C. A., & Barger, M. S., (1990). Changes in paper surface morphology caused by resizing treatments, *Restaurator*, 11(4), pp.219-235
- Cernic Letnar, M., & Vodopivec, J. (1997). Protection and conservation of materials on paper. Evaluation of permanence and durability of the laminated material on paper. *Restaurator*, 18(4), 177-190.
- Chastain, J., King, R., (1995). Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Physical Electronics*, Eden Prairie, pp.9-10.
- Chawengkijwanich, C. and Hayata, Y. (2008). Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests. *International Journal of Food Microbiology*, 123(3) pp. 288-292.
- Cheradame, H., Ipert, S., & Rousset, E. (2003). Mass deacidification of paper and books. I: Study of the limitations of the gas phase processes. *Restaurator*, 24(4), 227-239.
- Choi, S. (2007). Foxing on Paper: A Literature Review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2) pp. 137-152.

- Choi, S. (2007). Foxing on paper: a literature review. *Journal of the American Institute for Conservation*, 46(2), 137-152.
- Choisy, P., De La Chapelle, A., Thomas, D., & Legoy, M. D. (1997). Non invasive techniques for the investigation of foxing stains on graphic art material. *Restaurator*, 18(3), 131-152.
- Coimbra, M., Isacchi, B., van Bloois, L., Torano, J. S., Ket, A., Wu, X., Broere, F., Metselaar, J. M., Rijcken, Coimbra, M., Isacchi, B., van Bloois, L., Torano, J. S., Ket, A., Wu, X., Broere, F., Metselaar, J. M., Rijcken, C. J., Storm, G., et al. (2011). Improving solubility and chemical stability of natural compounds for medicinal use by incorporation into liposomes. *Int. J. Pharm.* 416, 433-442.
- Cortella, L., Albino, C., Quoc-Khoi, T., Froment, K., (2020). 50 years of French experience in using gamma rays as a tool for cultural heritage remedial conservation, *Radiation Physics and Chemistry* Vol. 171. 108726.
- Corry, J. E. L., (1987). Relationships of water activity to fungal growth. In: Beuchat, L.R., (Ed.), *Food and beverage mycology*. AVI, New York, pp. 51-100.
- Cotton, R. T. and Roark, R. C. (1928) «Ethylene Oxide as a Fumigant» *Industrial & Engineering Chemistry*, 20(8) p. 805.
- Cox, P. J., Foote, N. M. and MacManus, S. M. (2004). Solid state study of hydrogen bonding in dichlorophen crystals. *International Journal of Pharmaceutics*, 269(1) pp. 15-18.
- Craig, R. (1986). Alternative approaches to the treatment of mould biodeterioration—an international problem. *The Paper Conservator*, 10(1) pp. 27-30.
- Crouse, B. W., & Wimer, D. G. (1991). Alkaline papermaking: an overview. *TAPPI Journal*, 74(7), 152-159.
- Czichos, H., Saito, Tetsuya, and Smith, (2006). *L. Springer handbook of materials measurement methods*. Germany, pp 95-115. Web. doi:10.1007/978-3-540-30300-8.
- Dadachova E., Bryan R. A., Huang X., Moadel T., Schweitzer A. D., Aisen P., Nosanchuk J. D., Casadevall A., (2007). "Ionizing radiation changes the electronic properties of melanin and enhances the growth of melanized fungi". *PLOS ONE*. 2 (5): e457.
- Daimay Lin-Vien, Norman B. Colthup, William G. Fateley, Jeanette G. Grasselli (1991). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic press, San Diego.
- Daniels, V. and Boyd, B. (1986). The yellowing of thymol in the display of prints. *Studies in Conservation*, Vol. 31(4) pp. 156-158.
- Daniel, F., Flieder, F., & Leclerc, F. (1990). The effects of pollution on deacidified paper. *Restaurator*, 11(3), 179-207.
- Daniels, V. D. (1996). The chemistry of paper conservation, *Chemical Society Reviews*, 25(3), pp. 179-186.
- Daniels, V. (1984). The Russell effect—Are view of its possible uses in conservation and the scientific examination of materials. *Studies in Conservation*, 29, 57-62.

- Daniels, V. (1988). The discolouration of paper on ageing. *The Paper Conservator*, 12, 93-100.
- De Feber, M., Havermans, J., & Cornelissen, E. (1998). The positive effects of air purification in the Dutch State Archives part 1: Experimental set up and air quality. *Restaurator*, 19(4), 212-222.
- DeCew, J.A., Cobb, R.M., Spencer, H.S., Joachim, H.L., & Lafontaine, G.H. (1951). Sizing of paper. In J.
- Den Teuling, A. (1996). Environmental conditions for the storage of archival materials. *Janus*, 2, 110-118.
- Dence, C.W. (1996). Chemistry of mechanical pulp bleaching. In C. Dence & D. Reeve (Eds.), *Pulp bleaching, principles and practice* (pp. 185-212).
- Desai, R. L. (1968). Photodegradation of cellulosic materials. A review of literature. *Pulp Paper Mag. Can.* August, pp. 53-61.
- Dorris, G.M., Gray, D.G., (1978). The surface analysis of paper and wood fibers by ESCA. I, Application to cellulose and lignin, *Cellulose Chem., Technol.*, Vol. 12, pp. 9-23.
- Dupont, A.-L. (1996a). Degradation of cellulose at the wet/dry interface, II. An approach to the identification of the oxidation compounds. *Restaurator*, 17(3), 145-164.
- Dupont, A.-L. (1996b). Degradation of cellulose at the wet/dry interface. 1. The effect of some conservation treatments on brown lines. *Restaurator*, 17(1), 1-21.
- Dunlap, J. C., Loros, J. J., (2017). Making time: conservation of biological clocks from fungi to animals. *Microbiol. Spectr.* 5:FUNK-0039-201
- Echlin, P. (2009). *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer.
- El-Saied, H., Basta, A. H., Abdou, M., (1998). Permanence of paper 1: Problems and permanency of alum-rosin sized paper Sheets from wood pulp, *Restaurator*, 19(3), pp.155-171.
- Ellis, R. T. (1999). Getting Function from Design: Making Systems Work. Section 2: The Environment, Leaflet 3. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition*. Retrieved from www.nedcc.org
- Emsley, A.M., & Stevens, G.C. (1994). Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. *Cellulose*, 1, 26-56.
- Es-Sabbour, S., Kamal, O., Louafy, R., Cherif, A., (2023). Restoration and conservation of heritage written on cellulosic support (paper, papyrus, and wood), *Science Direct*, Vol. 72, Part 7, 2023, pp. 3696-3704.
- Escalada, J. P., Pajares, A., Gianotti, J., Biasutti, A., Criado, S., Molina, P., Massad, W., Amat-Guerri, F. and García, N. A. (2011). Photosensitized degradation in water of the phenolic pesticides bromoxynil and dichlorophen in the presence of riboflavin, as a model of their natural photodecomposition in the environment. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1) pp. 466-472.
- Evetts, D., Lockwood, A., & Indictor, N., (1989). Evaluation of some impregnating agents for use in paper conservation, *Restaurator*, 10(1), 1-15.
- Fabbri, A. A., Ricelli, A., Brasini, S. and Fanelli, C. (1997). Effect of different antifungals on the control of paper biodeterioration caused by fungi. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 39(1) pp. 61-65.

- Fardim, P., Durán, N. (2005). Influences of surface chemical composition on the mechanical properties of pulp as investigated by SEM, XPS and multivariate data analysis. *J. Braz. Chem. Soc.* 16 (2), pp. 163-170.
- Fardim, P., (2017). Paper and Surface Chemistry - Part 1-Fiber Surface and Wet End Chemistry, Science Direct Working Paper, No S1574-0331(04)70866, Vol. 8, pp. 1-13.
- Farrar, J. F., (1985). "Carbohydrate metabolism in biotrophic plant pathogens". *Microbiological Sciences*. 2 (10): 314-7.
- Feller, R. L. (1994). *Accelerated Aging: Photochemical and Thermal Aspects*. Marina del Rey: The Getty Conservation Institute.
- Feller, R.L., Lee, S.B., Bogard, J. (1986). The kinetics of cellulose deterioration, in historic textile and paper materials, *Am. Chem. Soc., Washington DC*, pp. 329-347
- Fellers, C., Iversen, T., Lindstrom, T., Nilsson, T., & Rigdahl, M. (1989). Ageing/ degradation of paper, a literature survey *FoU-projektet for papperskonservering*. Stockholm: FoU-projektet for papperskonservering.
- Fengel, D., Wegner, G., (1983). *Wood Chemistry, Ultra structure, Reactions*, Berlin, pp. 28-53.
- Fernández Freire, P., Labrador, V., Pérez Martín, J. M. and Hazen, M. J. (2005). Cytotoxic effects in mammalian Vero cells exposed to pentachlorophenol. *Toxicology*, 210(1) pp. 37-44.
- Fetisov V (2020). X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials, progress and achievements. *Turpion Journal*, Bristol, UK, Vol.63, No 1, pp 2-32.
- Fischer, D., (1977). Conservation research: Fumigation and sterilization of flood-contaminated library, office, photographic, and archival materials. In: Williams J, Preservation of paper and textiles of historic and artistic value. *Advances in chemistry series*, Vol. 164. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 139-148.
- Fisher, Matthew C.; Garner, Trenton W. J. (2020). "Chytrid fungi and global amphibian declines". *Nature Reviews Microbiology*. 18 (6): 332-343.
- Flieder, F. (1965). Action des différents produits fongicides et insecticides, utilisés en conservation sur la résistance physico-chimique des papiers. In *5th joint meeting of the ICOM committee for museum laboratories and of the sub-committee for the care of paintings*. New York, USA: ICOM, pp. 1- 46.
- Florian, M. (1997). *Heritage Eaters - Insects & Fungi in Heritage Collections*. London, UK: James & James Ltd.
- Florian, M. (2002). *Fungal Facts - Solving fungal problems in heritage collections*. Great Britain: Archetype Publications.
- Florian, M., Koestler, R., Nicholson, K., Parker, T., Stanley, T., Szczepanowska, H. and Wagner, S. (1994). Mold/Fungi. In *Paper Conservation Catalog*. 9th ed., Washington D.C.: Book and Paper Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, pp. 1-39.
- Florian, M.-L. (1990) . The effects of freezing and freeze-drying on natural history specimens. *Collection Forum*, 6(2) pp. 45-52.
- Florian, M.-L. E. (1996). The role of the conidia of fungi in fox spots. *Studies in Conservation*, 41, 65-75.
- Florian, M.L.E., & Manning, L. (1999). The ecology of the fungal foxspots in a book published in 1854. *Restaurator*, 20(3+4), 137-150.

- Fraise, A., Maillard, J. and Sattar, S. (eds) (2013). *Russell, Hugo and Ayliffe's Principles and Practice of Disinfection, Preservation and Sterilization*. 5th ed., Oxford: Wiley-Blackwell.
- Fras, L., Johansson, L.-S, Stenius, P., Laine, J., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., (2005). Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical, Eng. Aspects* 260, pp. 106–108.
- Freitas, M.B.-L.B., (1937). *A arte do Livro: Manual do Encadernador, Facsimile*. Lisboa: Edinova, 2000 ed. Livraria Sá da Costa, Lisboa.
- French, A. D., Roughead, W. A., & Miller, D. P. (1987). X-ray diffraction studies of ramie cellulose I. In R.H. Atalla (Ed.), *The structures of cellulose* (pp. 15-37). Washington, DC: American Chemical Society.
- Fries-Markiewicz, J., Beentjes, G., (2020). Mass Deacidification 25 Years Later: Analysis of pH, Alkaline Reserve, DP and Usage Evaluation of Naturally Aged Books, *Journal of Paper Conservation*, Volume 21, Issue 4, pp.127-139.
- Frisvad, J.C., Andersen, B., Samson, R.A., (2007). Association to moulds to foods, In: Dijksterhuis, J., Samson, R.A., (Eds.), *Food mycology - A multifaceted approach to fungi and food*. CPR Press, Boca Raton, FL, pp. 199-239. *The structures of cellulose*. ACS Symposium Series 340. American Chemical Society, pp 15–38.
- Gallo, F., Pasquariello, G. and Rocchetti, F. (1998) 'Biological Investigation on Sizings for Permanent Papers.' *Restaurator*, 19(2) pp. 61–84.
- Gallo, F., & Hey, M. (1988). Foxing – a new approach. *The Paper Conservator*, 12, 101-102.
- Gallo, F., Pasquariello, G., & Rocchetti, F. (1998). Biological investigation on sizings for permanent papers. *Restaurator*, 19(2), 61-84.
- Garcia Silva, M., Furtado, N. A. J. C., Pupo, M. T., Fonseca, M. J. V., Said, S., Filho, A. A. D. S. and Bastos, J.K. (2004). Antibacterial activity from *Penicillium corylophilum* Dierckx. *Microbiological Research*, 159(4) pp. 317–322.
- Garside P., Wyeth P., (2003). Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy, *Stud. Conserv.*, Vol. 48 pp. 269-275.
- Garside, P. and Knight, B. (2011). The behaviour of books in changing environmental conditions and the implications for collection storage. In Bridgland, J. (ed.) *ICOM Committee for Conservation, Preprints of the 16th Triennial conference Lisbon 19-23 September 2011*. CD-ROM, Lisbon: Critério – Produção Gráfica, Lda.
- Garside, P., Bradford, K., (2024). Revising and developing the environmental policy at the British Library, *Journal of the Institute of Conservation*, Volume 47, - Issue 1, pp 22-35.
- Gavriliu, S., Lungu, M., Gavriliu, L. C., Grigore, F. and Groza, C. (2009). Antimicrobial Colloidal Suspensions of Silver-Titania. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 2(3) pp. 77–85.
- Gellerstedt, G. (1996). Chemical structure of pulp components. In C. Dence & D. Reeve (Eds.), *Pulp bleaching, principles and practice* (pp. 93-111).

- Gentile, V. M., Schroeder, L. R., & Atalla, R. H. (1987). Physical structure and alkaline degradation of hydrocellulose. In R. H. Atalla (Ed.), *The structures of cellulose* (pp. 272-291). Washington, DC: American Chemical Society.
- Giavini, E. and Menegola, E. (2010). Are azole fungicides a teratogenic risk for human conceptus?. *Toxicology Letters*, 198(2) pp. 106-111.
- Gilbert, R., Jalbert, J., Tétreault, P., Morin, B., & Denos, Y. (2009). Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation. *Cellulose*, 16(2), pp. 327-338.
- Glaser, M. T. (1999). Conservation Treatments for Works of Art and Unbound Artifacts on paper. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 6: Conservation Procedures, Leaflet 7*. Retrieved from www.nedcc.org
- Gollapudy, R., Ajmani, S. and Kulkarni, S. A. (2004). Modeling and interactions of *Aspergillus fumigatus* lanosterol 14- α demethylase `A, with azole antifungals. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 12 pp. 2937-2950.
- Golova, O. P., & Nosova, N. I. (1973). Degradation of cellulose by alkaline oxidation. *Russian Chemical Reviews*, 42(4), 327-337.
- Graminski, E. L. (1970). The stress-strain behavior of accelerated and naturally aged papers. *TAPPI Journal*, 53(3), 406-410.
- Graminski, E. L., Parks, E. J., & Toth, E. E. (1979). The effects of temperature and moisture on the accelerated ageing of paper. In R. K. Eby (Ed.), *Durability of macromolecular materials* (pp. 341- 355). Washington, DC: American Chemical Society.
- Gravanis, A., Gursipide, E., (1986). Effects of Estradiol on DNA Polymerase α activity in a Human Endometrial adenocarcinoma cell line (Ishikawa cells). *J. Clin. Endocrinol. Metab.* 63:356-359
- Gravell, T. L. (1981). Watermarks and what they can tell us. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II* (pp. 57-62). Washington, DC: American Chemical Society.
- Green, J. W. (1963). Drying and reactivity of cellulose. In R. L. Whistler (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry vol. 3* (pp. 95-103). New York, NY: Academic Press.
- Guerra, R., Vives, J., Monmany, J., & Carrido, J. (1998). The effect of aqueous solutions of alkoxy polyethyleneglycols (ALKPG) on the mechanical properties of paper. *Restaurator*, 19(4), 187-211.
- Gunde-Cimerman, N., Sonjak, S., Zalar, P., Frisvad, J. C., Diderichsen, B. and Plemenitaš, A. (2003). Extremophilic fungi in arctic ice: a relationship between adaptation to low temperature and water activity. *Physics and Chemistry of the Earth*, 28 pp. 1273-1278.
- Gurnagul, N., Howard, R. C., Zou, X., Uesaka, T., & Page, D. H. (1993). The mechanical permanence of paper: a literature review. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19(4), j160-j166.

- Gustafson, R. A., Modaresi, I. R., Hampton, G. V, Chepesiuk, R. J. and Kelley, G. A. (1990) . Fungicidal efficacy of selected chemicals in thymol cabinets. *Journal of the American Institute for Conservation*, 29(2) pp. 153–168.
- Haggkvist, M., Li, T.-Q., & Odberg, L. (1998). Effects of drying and pressing on the pore structure in the cellulose fibre wall studied by ¹H and ²H NMR relaxation. *Cellulose*, 5, 33-49.
- Haines, J. H. and Kohler, S. A. (1986) . An Evaluation of Ortho-Phenyl Phenol as a Fungicidal Fumigant for Archives and Libraries. *Journal of the American Institute for Conservation*, 25(1) pp. 49–55.
- Hajji L., Boukir A., Assouik J., Kerbal A., Kajjout M., Doumenq P., Carvalho M. L., (2015). Appl. Spectrosc., Vol. 69 Issue 8, pp. 920-938 and pp.1038-1046.
- Hanus, J., (1994). Changes in brittle paper during conservation treatment, *Restaurator*, 15(1), pp. 46-54.
- Harding, M. W., Marques, L. L. R., Howard, R. J. and Olson, M. E. (2009) . Can filamentous fungi form biofilms?. *Trends in Microbiology*, 17(11) pp. 475–480.
- Hastrup, A. C. S., Howell, C., Jensen, B. and Green III, F. (2011). Non-enzymatic depolymerization of cotton by fungal mimicking metabolites. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(3).
- Havermans, A., Dufour, J., (1997). Photo oxidation of paper documents - A literature review, *Restaurateur*, 18(3), 103-114.
- Havermans, J. B. G. A., & Steemers, T. A. G. (2005). Air pollution and its prevention In M. Strlič & J. Kolar (Eds.), *Ageing and stabilization of paper* (pp. 165-179). Ljubljana: National and University Library.
- Havermans, J. B. G. A. (1999). Ageing behavior of encapsulated paper. *Restaurator*, 20(2), 108-115.
- Havermans, J. B. G. A., & Dufour, J. (1997). Photooxidation of paper documents - A literature review. *Restaurator*, 18(3), 103-114.
- Heijnesson, A., Basta, J., Larsson, P., Ernstsson, M., (2006). Comparison of different XPS methods for fiber surface analysis, *Holzforschung*, Vol. 60, no. 1, pp. 14-19.
- Heim, R., Flieder, F. and Nicot, J. (1968). Combating the moulds which develop on cultural property in tropical climates. In *The Conservation of cultural property, with special reference to tropical conditions*. Lausanne: Unesco, pp. 41–52.
- Heitner, C. (1996). Chemistry of brightness reversion and its control. In C. Dence & D. Reeve (Eds.), *Pulp bleaching, principles and practice* (pp. 185-212). Atlanta, GA: Tappi Press.
- Hengemihle, F.H., Weberg N, Shahani C.J. (1995). Desorption of Residual Ethylene Oxide from Fumigated Library Materials, *Preservation Research and Testing Series*, No. 9502, Washington, D.C.: The Library of Congress, pp.1-13.
- Henniges, U., & Potthast, A. (2008). Phytate treatment of metallo-gallate inks: Investigation of its effectiveness on model and historic paper samples. *Restaurator*, 29(4), 219-234.

- Henniges, U., Angelova, L., Schwol ,S., Smith ,H., Brückle, I., (2022). Microfibrillated cellulose films for mending translucent paper: an assessment of film preparation and treatment application options, *Journal of the Institute of Conservation*, Volume 45, - Issue 1, pp. 36-51.
- Hey, M., (1979). The Washing and Aqueous Deacidification of Paper, *Restaurator*, Vol.4, pp. 66-80.
- Hey, M. (1979). The washing and aqueous deacidification of paper. *The Paper Conservator*, 4, 66-79.
- Hill, D. J. T., Le, T. T., Darveniza, M., & Saha, T. (1995). A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper. *Polymer Degradation and Stability*, 48, 79-87.
- Hocking, A. D. (1990) . Responses of Fungi to modified Atmospheres. In Champ, B. R., Highley, E., and Banks, H. J. (eds) *Fumigation and Controlled Atmosphere Storage of Grain*. Canberra: ACIAR, pp. 70-82.
- Holle, H., Leitner, K., & Schreiner, M. (2006). The Determination and Interpretation of Watermarks in Graphic Art Objects of the Seventeenth Century. *The Object in Context: Crossing Conservation Boundaries: Contributions to the Munich Congress 28 August – 1 September 2006*. (pp. 321-321).
- Hollinger, R. E. and Hansen, G. (2010) .Discussion: Mitigation of Contaminated Collections. In Charola, A. E. and Koestler, R. J. (eds) *Pesticide Mitigation in Museum Collections: Science in Conservation. Proceedings from the MCI Workshop Series*. Washington, D.C.: Smithsonian Institution Scholarly Press, pp. 65-70.
- Hon, N.-S. (1981). Yellowing of modern papers. In J.C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II* (pp. 119-142). Washington, DC: American Chemical Society.
- Houbraken, J., Frisvad, J. C. and Samson, R. a (2011) . Fleming's penicillin producing strain is not *Penicillium chrysogenum* but *P. rubens*. *IMA fungus*, 2(1) pp. 87-95.
- Huang, Z., Maness, P.-C., Blake, D. M., Wolfrum, E. J., Smolinski, S. L. and Jacoby, W. a. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 130(2-3) pp. 163-170.
- Hubbe, M. A. and Bowden, C. (2009) . Handmade Paper: A Review Of Its History, Craft, And Science. *Bioresources*, 4(4) pp. 1736-1792.
- Hugo, W. B. (1995). A brief history of heat, chemical and radiation preservation and disinfection. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 36(1995) pp. 197-217.
- Hummert, E., Henniges, U., & Potthast, A., (2013). Stabilisation Treatments with Aerosols: Evaluating the Penetration Behaviour of Gelatine and Methylcellulose, *Restaurator*, 34(2), pp.134-171.
- Hunter, D. (1974). *Papermaking, the history and technique of an ancient craft*. New York: Dover Publications, Inc. *Restaurator*, 18(3), 103-114.
- Hynes, M. J., (1994). "Regulatory circuits of the amdS gene of *Aspergillus nidulans*". *Antonie van Leeuwenhoek*. 65 (3): 179-82.

- Jenkinson, H. (1922). *A manual of archive administration: including the problems of war archives and archive making*. Oxford: Clarendon Press.
- Johansson, L.-S. (2002). Monitoring fiber surfaces with XPS in papermaking processes. *Microchimica Acta*, Vol. 132, pp. 217-223.
- Johnson, W. A. (1988). *Book repair and conservation*. London: Thames and Hudson.
- Karpouhtsis, I., Pardali, E., Feggou, E., Kokkini, S., Scouras, Z. G. and Mavragani-Tsipidou, P. (1998). Insecticidal and genotoxic activities of oregano essential oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(3) pp. 1111-1115.
- Kellner, K., Mermet J. M., Otto M., Widmer H. M., (1997). "Analytical Chemistry", Wiley VCH Germany.
- Klarić, M. Š., Kosalec, I., Mastelić, J., Piecková, E. and Pepeljak, S. (2007). Antifungal activity of thyme (*Thymus vulgaris* L.) essential oil and thymol against moulds from damp dwellings. *Letters in Applied Microbiology*, 44(1) pp. 36-42.
- Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive cellulose chemistry. Fundamentals and analytical methods* (Vol. 1). Weinheim: Wiley - VCH
- Kolar, J., & Novak, G., (1996). Effect of various deacidification solutions on the stability of cellulose pulps, *Restaurator*, 17(1), pp. 25-31.
- Kolar, J. (1997). Mechanism of autoxidative degradation of cellulose. *Restaurator*, 18(4), 163-176.
- Kolar, J., Šala, M., Strlic, M., Šelih, V. S. (2005). Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes. *Restaurator*, 26(3), pp. 181-189.
- Kontturi, K.-S., Lee, K.-Y., Jones, M., (2021). Influence of biological origin on the tensile properties of cellulose papers. *Cellulose* 28, pp. 6619-6628.
- Kowalik, R. (1980). Microbiodegradation of Library Materials. Part 2. Microbiodecomposition of Basic Organic Library Materials. Chapter 4. *Restaurator*, 4 pp. 135-219.
- Krassig, H., & Kitchen, W. (1961). Factors influencing tensile properties of cellulose fibers. *Journal of Polymer Science*, 51, 123-172.
- Lai, Y.-Z. (2001). Chemical Degradation. In D. N.-S. Hon & N. Shiraishi (Eds.), *Wood and cellulosic chemistry* (pp. 443-512). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Laine, J., Stenius, P., Carlsson, G., (1994). Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA, *Cellulose* 1, pp. 145-160.
- Lamb, D. C., Kelly, D. E., Baldwin, B. C. and Kelly, S. L. (2000). Differential inhibition of human CYP3A4 and *Candida albicans* CYP51 with azole antifungal agents. *Chemico-Biological Interactions*, 125(3) pp. 165-175.
- Laughlin, E. R., & Soderberg, F. A. (1951). Paper coloring. In J. N. Stephenson (Ed.), *Preparation of stock for paper making vol. 2* (pp. 454-518).

Launer, H. F., & W. K. Wilson(1984): The photochemistry of cellulose. Effects of water vapour and oxygen in the far and near ultraviolet regions.. Am. Ceram. Soc. 71 958-962.

Leclerc, F.,&Flieder, F. (1992). *Influence of optical brighteners on paper permanence*. Paper presented at the Conference Papers, Manchester.

Lee, S. B., Bogaard, J., & Feller, R. L. (1989). Damaging effects of visible and near-ultraviolet radiation on paper. InS. H. Zeronian& H. L. Needles (Eds.), *Historic textile and paper materials II. Conservation and characterization* (pp. 54-62). Washington, DC: American Chemical Society.

Lewin, M. (1965). The yellowing of cotton cellulose. III. On the mechanism of yellowing upon aging and alkaline extraction. *Textile Research Journal*, 35, 979-986.

Lienardy, A., & Van Damme, P. (1990b). Practical deacidification, *Restaurator*, 11(1), pp.1-21.

Lienardy,A.,& VanDamme,P.(1990a).Paper washing. *ThePaper Conservator*,14,23-30.

Lienardy,A.,&VanDamme,P.(1988).Bibliographic alsurvey of the bleaching of paper.*Restaurator*,9, 178-198.

Lienardy,A.,&VanDamme,P.(1990b).Practical deacidification.*Restaurator*,11(1),1-21.

Liers,J.,& Schwerdt,P.(1995).The Battelle mass deacidification process. Equipment and technology. *Restaurator*,16(1),1-9.

Ligterink, F. J., Porck, J., & Smit, W. J. T. (1991). Foxing stains and discolouration of leaf margins and paper surrounding printing ink. *The Paper Conservator*, 15, 45-52.

Lindsay, J. D., & Brady, P. H. (1993). Studies of anisotropic permeability with applications to water removal infibrous webs. Part 1:Experimental methods, sheet anisotropy, and relationships to freeness. *TAPPI Journal*, 76(9), 119-127.

Lojewska,J., Miskowiek, P., Lowjeski, T.,(2005). Cellulose oxidation and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 88, pp.512-520.

Magauda, G. (2004). The recovery of biodeteriorated books and archive documents through gamma radiation: some considerations on the results achieved. *Journal of Cultural Heritage*, 5(1) pp. 113– 118.

Małachowska, E., Dubowik, M., Boruszewski, P., Łojewska, Ł.,Przybysz, P., (2020). Influence of lignin content in cellulose pulp on paper durability. *Sci. Rep.* , Vol. 10.

Małachowska,E., Pawcenis, D., Dańczak, J., Paczkowska, J., Przybysz, K., (2021). Paper Ageing: The Effect of Paper Chemical Composition on Hydrolysis and Oxidation, *Polymers* , 13(7), pp.1029.

Malešič,J., Kraševc, I., Cigić, K., (2021). Determination of Cellulose Degree of Polymerization in Historical Papers with High Lignin Content, *Polymers* , 13(12).

Mandrioli, P., Caneva, G. and Sabbioni, C. (2003). *Cultural Heritage and Aerobiology -Methods and Measurement Techniques for Biodeterioration Monitoring*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

- Mark, F., (2023). Conservation of Books, reviews,(2023). Edited by Abigail Bainbridge, London and New York, Routledge, Journal of the Institute of Conservation, Volume 46, - Issue 2, pp.162-200.
- Markowska-Szczupak, A., Ulfig, K. and Morawski, A. W. (2011) .The application of titanium dioxide for deactivation of bioparticulates: An overview. *Catalysis Today*, 169(1) pp. 249–257.
- Marx-Figini, M., & Coun-Matus, M. (1981). On the kinetics of hydrolytic degradation of native cellulose. *Die Makromolekulare Chemie*, 182(12), 3603-3616.
- Marzluf G. A., (1981). Regulation of nitrogen metabolism and gene expression in fungi. *Microbiological Reviews*. **45** (3): 437–61.
- Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N. and Komine, T. (1988). Continuous-sterilization system that uses photoconductor powders. *Applied and Environmental Microbiology*, 54(6) pp. 1330–1333.
- Mavrantonis Panagiotis ; Zoumpoulakis Loukas (2022). Preservation and restoration of films and paper documents after their exposure to extreme environmental conditions (case study of the historical archive of the communist party of Greece,GKP), *Scientific Culture*, vol. 8, no. 2, pp. 23-36.
- Mavrantonis Panagiotis; Zoumpoulakis Loukas (2023). Parameters of microstructure and micromechanical properties as evaluation criteria for compliant and performant paper maintenance *Scientific, Culture*, vol. 9, no. 2, pp. 71-83 .
- Maxwell C,Kennedy C, Wess T, Knuutinen U (2008). X-RAY diffraction analysis of paper samples – investigation into the effects of water, deacidification treatments and artificial ageing process on cellulose crystallinity. In: *Durability of paper and writing*, 2nd International Symposium and Workshops Ljubljana 2008, Book of abstracts, pp. 48-50.
- McBain, A. J. and Gilbert, P. (2001). Biocide tolerance and the harbingers of doom. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 47(2) pp. 55–61.
- McDonnell, G. and Russell, A. D. (1999). Antiseptics and disinfectants: Activity, action, and resistance.
- McHale M(1999). *Molecular Spectroscopy – First Edition*. Pearson Education, Prentice-Hall, Inc, USA,.
- Mendes, G. C. C., Brandão, T. R. S. and Silva, C. L. M. (2007). Ethylene oxide sterilization of medical devices: A review. *American Journal of Infection Control*, 35(9) pp. 574–581.
- Meynell, G. (1979). Notes on foxing, chlorine dioxide bleaching and pigments. *The Paper Conservator*, 4, 30- 32.
- Michaelsen, A. (2010). *Foxing of paper caused by fungi and molecular monitoring of conservation treatments*. Universität Wien.
- Michie,R.I.C.,Sharples,A.,&Walter,A.A.(1961).The nature of acid-sensitive linkages in cellulose.
- Mihram, D.,(1986a). Paper deacidification: A bibliographic survey - Part I, *Restaurator*, 7(2), pp.81-98.

- Miller, C. S. and Aboul-Ela, M. M. (1969) . Fate of pentachlorophenol in cotton. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. American Chemical Society, 17(6) pp. 1244–1246.
- Minor, J. L. (1996). Production of unbleached pulp. In C. Dence & D. Reeve (Eds.), *Pulp bleaching, principles and practice* (pp. 27-57).
- Modgi S, McQuaid M. E, Englezos P. (2006). SEM/EDX analysis of Z-direction distribution of mineral content in paper along the cross direction. *Pulp and paper Canada*, pp. 48-51.
- Moropoulou, A., Zervos, S., Mavrantonis, P. (2001). Quality control and optimization of the conservation treatments applied to the material of the archives of the Greek Communist Party. *Restaurator*, 22(3), 146-163.
- Moropoulou, A., & Zervos, S. (2003). The immediate impact of aqueous treatments on the strength of paper.
- Moulder, J. F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D., (1995). "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin- Elmer Corporation.
- Napoli, E. M., Curcuruto, G. and Ruberto, G. (2010) . Screening of the essential oil composition of wild Sicilian thyme. *Biochemical Systematics and Ecology*, 38(4) pp. 816–822.
- Neville, J. D. and Webster, J. (1995) *Fungal Ecology*. 1st ed., Wallington: Springer Netherlands.
- Nicholson, C. (1982). Making Watermarks Meaningful: Significant Details in Recording and Identifying Watermarks. *The Book and Paper Group Annual*, 1.
- Nielsen, K. F. (2003). Mycotoxin production by indoor molds. *Fungal Genetics and Biology*, 39(2) pp. 103–117.
- Nikolova, D. P., & Velcheva, M. P. (1996). Ascertainment of the original technology for manufacturing leather used for gospel-book binding. *Restaurator*, 17(4), 203-213.
- Nittérus, M. (2000a) . Ethanol as Fungal Sanitizer in Paper Conservation. *Restaurator*, 21(2) pp. 101–115.
- Nittérus, M. (2000b). Fungi in Archives and Libraries. *Restaurator*, 21(1) pp. 25–40.
- Nitterus, M. (2000). Fungi in archives and libraries. *Restaurator*, 21(1), 25-40.
- Numpaque, M., Oviedo, L., Gil, J., García, C. and Durango, D. (2011). Thymol and carvacrol: biotransformation and antifungal activity against the plant pathogenic fungi *Colletotrichum acutatum* and *Botryodiplodia theobromae*. *Tropical Plant Pathology*, 36(1) pp. 3–13.
- Nyuksha, J., & Leonov, V. (1997). Preservation of collections at the Russian Academy of Sciences Library: A retrospective overview, problems and solutions. *Restaurator*, 18(4), 201-217.
- Ogden, S. (1999b). Temperature, Relative Humidity, Light, and Air Quality: Basic Guidelines for Preservation. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual*, Northeast Document Conservation Center, Third Edition, Section 2: The Environment, Leaflet 1. Retrieved from www.nedcc.org

Otte Marysa (2022).Museum Collections in a Freezer Truck, a Combination of Transport and Pest Treatment, *Journal of Paper Conservation*, Volume 23, Issue 3 pp. 81-89.

Padfield, T. (1965).The deterioration of cellulose - A literaturereview: The effects of exposure to light, ultra- violet and high energy radiation *Problems of Conservation in Museums* (pp. 119-164). Washington, DC: ICOM Committee for Museum Laboratories.

Panda, S., Bisaria Surendra, K ., Singh, M.R., (2021). The spectroscopic and microscopic evaluation of cellulose used in conservation of archival materials, *Microchemical Journal*, Vol. 160, Part B.

Pasquarella, C., Balocco, C., Sacconi, E., (2020). Biological and microclimatic monitoring for conservation of cultural heritage: a case study at the De Rossi room of the Palatina library in Parma. *Aerobiologia* 36, pp. 105- 111 (<https://doi.org/10.1007/s10453-019-09610-1>).

Patkus, B. L. (1999b). Monitoring Temperature and Relative Humidity. Section 2: The Environment, Leaflet 2. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition*. Retrieved from www.nedcc.org.

Patkus, B. L. (1999c). Protection From Light Damage, Section 2: The Environment, Leaflet 4. *Preservation of Library and Archival Materials: A Manual, Northeast Document Conservation Center, Third Edition*. Retrieved from www.nedcc.or

Paulus, W. (2004) *Directory of Microbicides for the Protection of Materials - A Handbook*. The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.

Pavon Flores, S. C. (1976). Gamma Radiation as Fungicide and Its Effects on Paper. *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*. The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works, 16(1) pp. 15-44.

Pereira J. L., Noronha E. F., Miller R. N., Franco O. L., (2007). "Novel insights in the use of hydrolytic enzymes secreted by fungi with biotechnological potential". *Letters in Applied Microbiology*. **44** (6): 573-81.

Pérez-Rivera, A. A., Hu, T., Aardema, M. J. and Nash, J. F. (2009). Evaluation of the genotoxicity of the imidazole antifungal climbazole: Comparison to published results for other azole compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 672(1) pp. 27-39.

Pinheiro, A. C., Macedo, M. F., Jurado, V., Saiz-Jimenez, C., Viegas, C., Brandao, J. and Rosado, L. (2011). Mould and yeast identification in archival settings: Preliminary results on the use of traditional methods and molecular biology options in Portuguese archives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65(4) pp. 619-627.

Pinzari, F., Pasquariello, G. and De Mico, A. (2006) «Biodeterioration of paper»: A SEM study of fungal spoilage reproduced under controlled conditions. *Macromolecular Symposia*, 238 pp. 57-66.

Pinzari, F., Zotti, M., De Mico, A. and Calvini, P. (2010) . Biodegradation of inorganic components in paper documents: Formation of calcium oxalate crystals as a consequence of *Aspergillus terreus* Thom growth. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 64(6) pp. 499-505.

Pitt, J. I. and Hocking, A. D. (2009). *Fungi and Food Spoilage*. Hocking, A. D., Pitt, J. I., Samson, R. A., and Thrane, U. (eds). 3rd ed., New York: Springer.

- Ponce-Jimenez, M. D., Toral, F. and Gutierrez-Pulido, H. (2002). Antifungal protection and sizing of paper with chitosan salts and cellulose ethers. Part 2, antifungal effects. *Journal of the American Institute for Conservation*, 41(3) pp. 255–268.
- Porck, H. J. (1996). Mass Deacidification. An Update on Possibilities and Limitations. Washington, DC.: European Commission on Preservation and Access, Amsterdam; Commission on Preservation and Access.
- Potthast, A., Henniges, U., & Banik, G. (2008). Iron gall ink induced corrosion of cellulose: aging, degradation and stabilization. Part 1: model paper studies. *Cellulose*, 15, 849–859.
- Pyrgiotakis, G. and Sigmund, W. (2008). Photocatalytic Particles for Biocidal Applications. In Sigmund, W., El-Shall, H., Shah, D. O., and Moudgil, B. (eds) *Particulate Systems in nano- and biotechnologies*. Boca Raton, U.S.A.: RCR Press, pp. 283–307.
- Rakotonirainy, M. S., Fohrer, F. and Flieder, F. (1999). Research on fungicides for aerial disinfection by thermal fogging in libraries and archives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 44(2-3) pp. 133–139.
- Rakotonirainy, M. S., Heraud, C. and Lavedrine, B. (2003). Detection of viable fungal spores contaminant on documents and rapid control of the effectiveness of an ethylene oxide disinfection using ATP assay. *Luminescence*, 18(2) pp. 113–121.
- Rakotonirainy, M. S., Heude, E. and Lavédrine, B. (2007). Isolation and attempts of biomolecular characterization of fungal strains associated to foxing on a 19th century book. *Journal of Cultural Heritage*, 8(2) pp. 126–133.
- Rakotonirainy, M-S., (2020). Evaluation of Carboxymethyl Cellulase Activity as an Indicator of Active Moulds Inside Foxing Spots on Paper, *Journal of Paper Conservation* Volume 21, Issue 3, pp.89-99.
- Raschle, P. (2001). Microbiology for our cultural heritage. *CHIMIA International Journal for Chemistry*, 55(11) pp. 990–995.
- Rebrikova, N. L., & Manturovskaya, N. V. (2000). Foxing - a new approach to an old problem. *Restaurator*, 21(2), 85-100.
- Reilly, J. M. (1998). Storage Guide for Color Photographic Materials. Retrieved from https://www.imagepermanenceinstitute.org/webfm_send/517.
- Reissland, B. (1999). Ink corrosion aqueous and non-aqueous treatment of paper objects - State of the art, *Restaurator*, 20(3,4), pp.167-180.
- Richards, G.N. (1963). Alkaline degradation. In R.L. Whistler (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry* vol. 3 (pp.154-164). New York, NY: Academic Press.
- Roberson, D. D. (1981). Permanence/ durability and preservation. Research at the Barrow laboratory. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II*, pp. 45-55.
- Roberson, D.D. (1976). The evaluation of paper permanence and durability. *TAPPI Journal*, 59(12), 63-69.

- Roberts, J.C. (1996). *The chemistry of paper*. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Ruigang, L., Hui, Y., Yong, H., (2005). Structure and morphology of cellulose in wheat straw, *Cellulose paper* 12, pp.25-34.
- Russell, A. D. (2003) 'Similarities and differences in the responses of microorganisms to biocides.'
- Rust, M., Daniel, V., Druzik, J., & Preusser, F. (1996). The feasibility of using modified atmospheres to control insect pests in museums. *Restaurator*, 17(1), 43-60.
- Saeman, J.F., & Millett, M.A. (1963). Hydrocellulose. In R.L. Whistler (Ed.), *Methods in carbohydrate chemistry* vol. 3 (pp. 131-134). New York, NY: Academic Press.
- Samson, R. A., Hoekstra, E. S., Frisvad, J. C. and Filtenborg, O. (eds) (2000). *Introduction to Food and Airborne Fungi*. 6th ed., Utrecht: Centraalbureau Voor Schimmelcultuur.
- Sancho L. G., de la Torre R., Horneck G., Ascaso C., de Los Rios A., Pintado A., Wierzechos J., Schuster M., (2007). "Lichens survive in space: results from the 2005 LICHENS experiment". *Astrobiology*. 7 (3): 443-54.
- Schaller M., Borelli C., Korting H. C., Hube B. (2005). "Hydrolytic enzymes as virulence factors of *Candida albicans*". *Mycoses*. 48 (6): 365-77.
- Schmidt, J.A., Rye, C.S., & Gurnagul, N. (1995). Lignin inhibits autoxidative degradation of cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 49(2), pp.291-297.
- Sclawy, A. C. (1981). The effect of varying relative humidity conditions on the folding endurance of aged paper samples. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II* (pp. 217-222). Washington, DC: American Chemical Society.
- Seibert, A. (ed.) (1992). Hinge, Tape and Adhesive Removal. In *Paper Conservation Catalog*. 8th ed., Washington D.C.: Book and Paper Group of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- Selwitz, C. and Maekawa, S. (1998). *Research in Conservation - Inert Gases in the Control of Museum Insect Pests*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- Shafizadeh, F., & Bradbury, A.G.W. (1979). Thermal degradation of cellulose in air and nitrogen at low temperatures. *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 1431-1442.
- Shahani, C.J., & Hengemihle, F.H. (1986). The influence of copper and iron on the permanence of paper.
- Sharma, R. (2012). Pathogenicity of *Aspergillus niger* in plants. *Cibtech Journal of Microbiology*, 1(1) pp. 47-51.
- Sikkema, J., Debont, J. A. M. and Poolman, B. (1994). Interactions of cyclic hydrocarbons with biological membranes. *Journal of Biological Chemistry*, 269(11) pp. 8022-8028.
- Sistach, A. M. C. (1996). Structure of paper fibres in ancient manuscripts.
- Slavin, J., & Hanlan, J. (1992). An investigation of some environmental factors affecting migration-induced degradation in paper. *Restaurator*, 13(2), 78-94.

- Smedemark, S., Svendsen, M.,(2020). Indoor Air Pollution in Archives: Temperature Dependent Emission of Formic Acid and Acetic Acid from Paper. *Journal of Paper Conservation*, Vol. 21, Issue 1,pp.22-30.
- Smith, R. D. (1986). Fumigation quandary: More overkill or common sense? *The Paper Conservator*, 10, 46- 47.
- Smith,R.D.(1988). Non-aqueous deacidification:Its philosophies, origin development and status. *The Paper Conservator*, 12, 31-34.
- Sterflinger, K. and Engel, P. (2013). Microorganisms in Books – First Results of the EU Project “Men and Books.”” In Watteeuw, L. and Hofmann, C. (eds) *Paper Conservation: Decisions and Compromises / ICOM-CC Graphic Document Working Group – Interim Meeting*. Vienna: ICOM Committee for Conservation, pp. 109–112.
- Sterflinger, K. and Pinzari, F. (2012). The revenge of time: fungal deterioration of cultural heritage with particular reference to books, paper and parchment. *Environmental Microbiology*, 14(3) pp. 559–566.
- Stillings, R. A., & R. J. Van Nostrand(1984). The action of ultraviolet light upon cellulose. I. Irradiation effects. II. Postirradiation effects.]. *Am. Ceram. Soc.* 66: 753-760.
- Storm C. J. F., Bilia, R G., and Schiffelers, R. M. (2011). Improving solubility and chemical stability of natural compounds for medicinal use by incorporation into liposomes. *International Journal of Pharmaceutics*, 416(2) pp. 433–442.
- Strassberg, R. (1978) .The Use of Fumigants in Archival Repositories. *The American Archivist*, 41(1) pp. 25–36.
- Strlic, M. and Kolar, J. (eds) (2005). *Ageing and Stabilisation of Paper*. Ljubljana, Slovenia: National and University Library.
- Strlič, M., Liu, Y., Lichtblau, D.A., De Bruin, G., Knight, B., Winther, T., Cigić, I., Brereton, R.G., (2020). Development and mining of a database of historic European paper properties. *Cellulose*, vol. 27, pp. 8287–8299.
- Strzelczyk, A. B. and Rozanski, J. (1986). The effect of disinfection with quaternary ammonium salt solution on paper. *Restaurator*, 7(1) pp. 3–13.
- Stuart B(2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, University of Tehnology, Sydney.
- Takenaka, N., Ueda, A., Daimon, T., Bandow, H., Dohmaru, T. and Maeda, Y. (1996). Acceleration Mechanism of Chemical Reaction by Freezing: The Reaction of Nitrous Acid with Dissolved Oxygen. *The Journal of Physical Chemistry*. American Chemical Society, 100(32) pp. 13874–13884.
- Tateo, F. and Bononi, M. (2006). Determination of ethylene chlorohydrin as marker of spices fumigation with ethylene oxide. *Journal of Food Composition and Analysis*, 19(1) pp. 83–87.
- Theophanides T.(2002). Introduction to Infrared Spectroscopy. *Infrared Spectroscopy*. Materials Science, Engineering and Technology. pp. 1-10,.

- Tiano, P. (2002). Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods. In *9th ARIADNE Workshop «Historic Material and their Diagnostic»*. Prague: ARCCHIP, pp. 1-37.
- Tomazello, G. C., Wiendl, M. and Maximiliano, F. (1995) . The Applicability of Gamma Radiation to the Control of Fungi in Naturally Contaminated Paper. *Restaurator*. De Gruyter, 16(2) pp. 93-99.
- Tomazello, M. G. C., & Wiendl, F. M. (1995).The applicability of gamma radiation to the control of fungi in naturally contaminated paper. *Restaurator*, 16(2), 93-99.
- Tomazello, M. G. C., & Wiendl, F. M. (1995).The applicability of gamma radiation to the control of fungi in naturally contaminated paper. *Restaurator*, 16(2), 93-99.
- Triolo, L., Di Trapani, R. and Santucci, L. (1968). Resistenza e stabilità della carta:VII. Trattamento con composti fungicidi. *Bollettino dell'Istituto di patologia del libro 'Alfonso Gallo,'* 27(3/4) pp. 207-224.
- Trovão, J., Mesquita, N., Paiva, D. S., Paiva de Carvalho, H., Avelar, L. and Portugal, A. (2013). Can arthropods act as vectors of fungal dispersion in heritage collections? A case study on the archive of the University of Coimbra, Portugal. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 79 pp. 49-55.
- Tsuen-hsuin, T. (1985). *Paper and Printing. Science and Civilisation in China*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Valentin, N. (1986). Biodeterioration of Library Materials Disinfection Methods and New Alternatives. *The Paper Conservator*, 10(1) pp. 40-45.
- Valentín, N. and Garcia, R. (1999). El biodeterioro en el museo. *Arbor: Ciencia, pensamiento y cultura*, 645 pp. 85-108.
- Valentin, N., Garcia, R., De Luis, O., & Maekawa, S. (1998). Microbial control in archives, libraries and museums by ventilation systems. *Restaurator*, 19(2), 85-107.
- Valentin, N. (1986). Biodeterioration of library materials: disinfection methods and new alternatives. *The Paper Conservator*, 10, 40-45.
- Vallas, P. (1993). Mass deacidification at the Bibliotheque Nationale (Sable sur-Sarthe Center): Assessment after two years of operation (late 1992). *Restaurator*, 14(1), 1-10.
- Van Gulik, R., & Kersten-Pampiglione, N. E. (1994). A closer look at iron gall ink burn. *Restaurator*, 15(3), 173-187.
- Vargas-Gastélum, L., Riquelme, M., (2020). "The mycobiota of the deep sea: What omics can offer". *Life*. **10** (11): 292
- Vaupotic T., Veranic P., Jenoe P., Plemenitas A., (2008). "Mitochondrial mediation of environmental osmolytes discrimination during osmoadaptation in the extreme euryhalotolerant black yeast *Hortaea werneckii*". *Fungal Genetics and Biology*. 45 (6): 994-1007.
- Verticchio, E., Frasca, F., Cavalieri, P., Teodonio, L., Daniela, F., Siani A-M., (2022). Conservation risks for paper collections induced by the microclimate in the repository of the Alessandrina Library in Rome (Italy), *Heritage Science* 10:80.

- Verticchio, E., Frasca, F., Bertolin, C., Siani, A-M., (2021). Climate-induced risk for the preservation of paper collections: comparative study among three historic libraries in Italy. *Build Environ.* pp.206 (<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2021.108394>).
- Vibert ,C, Dupont, A-L., Dirrenberger, J., Fayolle,R., (2024). Relationship between chemical and mechanical degradation of aged paper: fibre versus fibre-fibre bonds, *Cellulose*, Volume 31, pp. 1855-1873.
- Viñas M-S., (2022). Conservation science, conservation practice and the conservator's knowledge: a naïve exploration, *Journal of the Institute of Conservation*, Volume 45, - Issue 3, pp. 173-189.
- Vishwanath, D., (2017). A study of Preservation and Conservation Techniques followed in the Raja Muthiah Research Library, Chennai, Vol.3, Issue 3, pp.1-11.
- Wang, Y. F., (2020). The impact of new-type acid-free paper materials on the conservation of ancient books and its evaluation, *Hunan Provincial Museum*, Vol.14, pp. 593-610.
- Wang, Z. Y., Wei, X. X., Dai, Y., Li, Y. L., Wang, Y. L. (2021). Research progress of acid-free paper for cultural relic protection. *Papermaking Equipment & Materials*, Vol. 1, pp. 8-10.
- Waterhouse, J. F., & Barrett, T. D. (1991). The aging characteristics of European handmade papers: 1400- 1800. *TAPPI Journal*, 74(10), 207-212.
- Watts, J, Wolstenholme J (2003). *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Weatherwax,R.C.(1977).Collapse of cell-wallpores during drying of cellulose.*Journal of Colloidand Interface Science*, 62(3), 432-446.
- Weise,U., & Paulapuro, H. (1996). Relation between fibre shrinkage andhornification.*DasPapier*, 50(6), 328-333.
- Whitmore, P. M., & Bogaard, J. (1994). Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*, 15(1), 26-45.
- Williams, J. C. (1981). The effect of humectant and wet strength resin on the folding endurance of alkalinized paper. In J. C. Williams (Ed.), *Preservation of paper and textiles of historic and artistic value II* (pp. 205-216). Washington, DC: American Chemical Society.
- Wilson, K. W. (1970). Reflections on the Stability of Paper. *Restaurator*, 1(2), pp. 79-86.
- Wilson, K., Parks, W.,(1980). Comparison of accelerated aging of book papers in 1937 with 36 years natural aging, *Restaurator*, Vol. 4, pp.1-55.
- Wilson, W. K. (1995). Environmental guidelines for the storage of paper records (NISO TR01-95). Bethesda, MD: National Information Standards Organization. Retrieved from www.niso.org.
- Wilson, W. K., & Parks, E. J. (1983). Historical survey of research at the National Bureau of Standards on materials for archival records. *Restaurator*, 5, 191-241.

- Wilson, W. K., & Parks, E. J. (1979). An analysis of the aging of paper: Possible reactions and their effects on measurable properties. *Restaurator*, 3, 37-61.
- Wilson, W. K., Harvey, J. L., Mandel, J., & Worksman, T. (1955). Accelerated aging of record papers compared with normal aging. *TAPPI Journal*, 38(9), 543-548.
- Wilson, R., Riley, D., (1988). Mould. National preservation office, the British Library, *Preservation policies*, London, pp.1-5.
- Windeisen, E., Wegener, G., (2012). Lignin as Building Unit for Polymers, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 10, pp.255-265.
- Wittekind, J. (1994). The Battelle mass deacidification process: a new method for deacidifying books and archival materials. *Restaurator*, 15(4), 189-207.
- Xu B, Wang X, Lu Y, (2006). "Casa XPS User's Manual", Version 2.0, Casa Software Ltd. *Appl. Surf. Sci.* 253, 2695-2701.
- Zervos, S., & Moropoulou, A. (2005). Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization. *Cellulose*, 12(5), 485-496.
- Zervos, S., & Moropoulou, A. (2006). Methodology and criteria for the evaluation of paper conservation interventions. Literature review. *Restaurator*, 27(4), 219-274.
- Zervos, S., (2010). Natural and accelerated ageing of cellulose and paper, In book: *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*, Chapter 5, pp.30-100 & pp.155-203.
- Zervos, S. (2010). Natural and accelerated ageing of cellulose and paper.
- Zghari, B., Hajji, L., Boukir, A., Mater, J., (2018). Effect of Moist and Dry Heat Weathering Conditions on Cellulose Degradation of Historical Manuscripts exposed to Accelerated Ageing: ¹³C NMR and FTIR Spectroscopy as a non-Invasive Monitoring Approach, *Environ. Sci.*, Vol. 9, Issue 2, pp. 641-654 & pp. 647-648.
- Zou, X., Gurnagul, N., Uesaka, T., & Bouchard, J. (1994). Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 43, 393-402.
- Zou, X., Gurnagul, N., & Uesaka, T. (1993). The role of lignin in the mechanical permanence of paper. Part I: effect of lignin content. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19(6), j235-j239.
- Zou, X., Uesaka, T., & Gurnagul, N. (1996). Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process. *Cellulose*, 3, 243-267.
- Zou, X., Uesaka, T., Gurnagul, N., (1996a). Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process, *Cellulose paper*, 3, pp.243-267.
- Zyska, B. (1996). Permanence of paper in Polish books of the period 1900-1994. *Restaurator* 17 (4), 214-228.

ISO ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΡΧΕΙΑ

- ISO 9706:1994, Information and documentation-Paper for documents - Requirements for permanence.
- ISO11108:1996, Information and documentation-Archival paper-Requirements for permanence and durability.
- ISO 11798:1999, Information and documentation - Permanence and durability of writing, printing and copying on paper - Requirements and test methods.
- ISO 11800:1998, Information and documentation - Requirements for binding materials and methods used in the manufacture of books.
- ISO 11799:2003, Information and documentation-Document storage requirements for archive and library materials.
- ISO 12606:1997, Cinematography- Care and preservation of magnetic audio recordings for motion pictures and television.
- ISO 14416:2003, Information and documentation - Requirements for binding of books, periodicals, serials and other paper documents for archive and library use - Methods and materials.
- ISO 16245:2009, Information and documentation-Boxes, file covers and other enclosures, made from cellulosic materials, for storage of paper and parchment documents
- ISO 18925:2013, Imaging materials-Optical disc media-Storage practices
- ISO 18902:2013, Imaging materials-Processed imaging materials-Albums, framing and storage materials.
- ISO 18918:2000, Imaging materials-Processed photographic plates-Storage practices.
- ISO 18920:2000, Imaging materials-Processed photographic reflection prints-Storage practices.
- ISO 18911:2010, Imaging materials -Processed safety photographic films-Storage practices.
- ISO 18923:2000, Imaging materials -Polyester base magnetic tape-Storage practices.
- ISO 18916:2007, Imaging materials-Processed imaging materials-Photographic activity test for enclosure materials.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Ονομάζομαι Παναγιώτης Μαυραντώνης, είμαι πτυχιούχος Χημικός Μηχανικός του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και έχω Μεταπτυχιακό τίτλο σπουδών.

Μετά τις καταστροφικές πλημμύρες στο λεκανοπέδιο της Αττικής τον Οκτώβρη του 1994 κλήθηκα από το Κομμουνιστικό Κόμμα Ελλάδας να βοηθήσω στην διάσωση του Ιστορικού του αρχείου αφού σε μια πραγματικά τρομερή πολιτιστική και ιστορική καταστροφή τα νερά είχαν διεισδύσει στο κτίριο της Κεντρικής Επιτροπής και το Ιστορικό αρχείο του κόμματος βρισκόταν σε πολύ μεγάλο κίνδυνο. Η κινητοποίηση του κόσμου πολύ μεγάλη για να μην χαθεί ούτε ένα φύλο από την ιστορία της σύγχρονης Ελλάδας. Πάνω από 25000 άνθρωποι συμμετείχαν στην μεγάλη αυτή προσπάθεια.

Στα πλαίσια αυτής της μεγάλης προσπάθειας ανέλαβα τον συντονισμό της απολύμανσης του αρχείου με οξείδιο του αιθυλενίου (T-gas) καθώς και την οργάνωση από την αρχή εργαστηρίου Συντήρησης και Αποκατάστασης Αρχειακού υλικού με άμεση προτεραιότητα την δημιουργία χώρου με ειδικές συνθήκες συντήρησης και την δημιουργία υποδομής για υγρή χημική επεξεργασία χάρτινου αρχειακού υλικού με χαρακτηριστικά μαζικής παραγωγής. Να σημειωθεί ότι ήταν η πρώτη φορά που επιχειρείτο απολύμανση με T - gas στην Ελλάδα, η πρώτη φορά που αρχειοστάσιο αποκτούσε σταθερές συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας και η πρώτη φορά που η χημική επεξεργασία σε αρχειακό υλικό αποκτούσε μαζικά χαρακτηριστικά. Από τότε μέχρι σήμερα έχει συντονίσει την απολύμανση του συνόλου του αρχειακού υλικού που επλήγει από την πλημμύρα, έχουν επεξεργαστεί χημικά δεκάδες χιλιάδες σελίδες αρχειακού υλικού έχει οργανωθεί η έρευνα για τον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των μεθόδων που εφαρμόζονται. Έχω δύο δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής και αρκετά άρθρα στον έντυπο και ηλεκτρονικό τύπο.

Η συνεργασία όλα αυτά τα χρόνια με πολλά ιδρύματα είναι συνεχής, έχουν εφαρμοστεί πολλές μέθοδοι ελέγχου (Καλλιέργειες μυκήτων, SEM-EDS, XRD, FTIR, XPS) τα αποτελέσματα έχουν ανακοινωθεί σε ημερίδες, συνέδρια κλπ. Επίσης έχω αποκτήσει μεγάλη εμπειρία στην οργάνωση εκθέσεων πρωτότυπου αρχειακού υλικού και έργων τέχνης στις οποίες πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η φυσικοχημική φθορά που πιθανόν να συμβεί στο υλικό.

Έχω αποκτήσει και μεγάλη εμπειρία στην συντήρηση και αποκατάσταση μνημείων με εξειδίκευση στα ορειχάλκινα και στα μαρμάρινα. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις μνημείων που έχουν συντηρηθεί είναι η ορειχάλκινη προτομή του Λένιν στο κτίριο της ΚΕ του ΚΚΕ στον Περισσό, το μνημείο στο χώρο ταφής των μαχητών του ΔΣΕ (Δημοκρατικού Στρατού Ελλάδας) της μάχης της Φλώρινας (11-13 Φλεβάρη 1949), το μεγαλύτερο ίσως ορειχάλκινο μνημείο στην Ελλάδα, έργα και τα δύο του γλύπτη Μέμου Μακρή, το μνημείο του Γεράσιμου Γρηγοράτου (Αστραπόγιανου) στα Ζερβάτα Κεφαλονιάς, έργο του γλύπτη - ζωγράφου Μεμά Καλογηράτου και πολλά άλλα. Τα τελευταία χρόνια κοντά στον γλύπτη Μεμά Καλογηράτου έχω αποκτήσει μεγάλη εμπειρία στην χύτευση ορειχάλκινων γλυπτών στο εργαστήρι του γλύπτη στα Μαζαρακάτα Κεφαλονιάς. Από το 1994 μέχρι και σήμερα έχω δώσει πολύ μεγάλο βάρος στον έλεγχο της αποτελεσματικότητας των μεθόδων συντήρησης που εφαρμόζονται σε αρχεία, έργα τέχνης, μνημεία, αντικείμενα κλπ, πολιτιστικής κληρονομιάς.

ΣΕ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - ΔΗΜΟΣΙΕΥΜΕΝΕΣ ΕΡΓΑΣΙΕΣ

- Mavrantonis Panagiotis; Zoumpoulakis Loukas (2022). Preservation and restoration of films and paper documents after their exposure to extreme environmental conditions (case study of the historical archive of the communist party of Greece, GKP), *Scientific Culture*, vol. 8, no. 2, pp. 23-36.
- Mavrantonis Panagiotis; Zoumpoulakis Loukas (2023). Parameters of microstructure and micromechanical properties as evaluation criteria for compliant and performant paper maintenance *Scientific Culture*, vol. 9, no. 2, pp. 71-83 .



Βασιλική Κελαϊδίτη, «Αναμέτρηση», 2013, (Ρίζες, συρματοπλέγμα από τη Μακρόνησο)

Αφιερώνεται στους γονείς μου, Ουρανία και Γεώργιο Μαυραντώνη.

