



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI
PROTECȚIA MEDIULUI**



**CERCETĂRI PRIVIND PROTECȚIA ȘI CONSERVAREA
TEXTILELOR ETNOGRAFICE APARTINÂND
PATRIMONIULUI CULTURAL**

– REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT –

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. ing. TEODOR MĂLUȚAN

DOCTORAND:

Ing. ANGELICA OLARU

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ „GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI
RECTORATUL**

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de _____ la ora _____, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**„CERCETĂRI PRIVIND PROTECȚIA ȘI CONSERVAREA TEXTILELOR ETNOGRAFICE
APARTINÂND PATRIMONIULUI CULTURAL”**

elaborată de domnișoara **ing. Angelica Olaru** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Prof. univ. dr. ing. Dan Cașcaval,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași | Președinte |
| 2. Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | Conducător de doctorat |
| 3. Prof. univ. dr. ing. Augustin Mureșan,
Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Iași | Referent oficial |
| 4. Dr. ing. Maria Geba, C.S.I.
Complexul Muzeal Național „Moldova”, Iași | Referent oficial |
| 5. Dr. ing. Nicoleta Vornicu, C.S.I.
Centrul Mitropolitan de Cercetări T.A.B.O.R., Iași | Referent oficial |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierea dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,

Prof. univ. dr. ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Cristina Nagă
Ing. Cristina Nagă

Mulțumiri

Domnului **Prof. univ. dr. ing. Teodor Măluțan**, fără ajutorul căruia aceste cercetări nu s-ar fi putut finaliza; deosebită considerație și alese mulțumiri pentru înaltul profesionalism și rigoarea științifică dovedite în calitate de îndrumător al tezei de doctorat. Profundă recunoștință pentru disponibilitatea profesorală, răbdarea și sprijinul acordate în elaborarea acestei teze.

Calde mulțumiri, deosebită recunoștință, întreaga prețuire și profund respect, distinsei Doamne **dr. ing. Maria Geba**, pentru că m-a călăuzit și încurajat în tot acest timp, pentru că mi-a fost reazem în momentele de ezitare, oferindu-mi sfaturi prețioase și suport pentru continuarea studiului.

Mulțumiri speciale, recunoștință și respect Doamnelor **Conf. univ. dr. ing. Gabriela Lisă**, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, **Cercetător dr. Iuliana Spiridon**, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, Iași, **Șef lucrări dr. ing. Ana Lăcrămioara Leon**, Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași, Facultatea de Textile-Pielărie și Management Industrial, **Fizician dr. Ana Maria Vlad**, Complexul Muzeal Național „Moldova” Iași, Centrul de Cercetare și Conservare-Restaurare a Patrimoniului Cultural, pentru aportul substanțial pe tărâm experimental, pentru sfaturi, încurajări și susținere.

Mulțumiri deosebite Doamnei **dr. ing. Cristina Marta Ursescu**, Complexul Muzeal Național „Moldova” Iași, pentru că mi-a împărtășit din propria experiență și pentru ajutorul concret oferit.

Mulțumiri și aprecieri colectivelor departamentelor din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, alături de care am avut onoarea de a elabora și definitivă proiectul propus.

Mulțumiri Doamnei **Dr. Lăcrămioara Stratulat**, manager al Complexului Muzeal Național „Moldova” Iași, și Domnului **Victor Munteanu**, șeful Muzeului Etnografic al Moldovei, pentru înțelegere și sprijin.

Mulțumiri prietenești colegelor **ing. Antonela Anastasiu** și **ing. Tatiana Makgai-Popa**, care mi-au fost aproape și m-au încurajat.

În mod deosebit, respect și aleasă considerație reputatului etnolog Domnul **Prof. univ. dr. Ion H. Ciubotaru**, pentru cunoștințele vaste împărtășite, pentru încurajări și susținere.

CUPRINS

INTRODUCERE.....	I
-------------------------	----------

Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL PROTECȚIEI ȘI CONSERVĂRII

TEXTILELOR ETNOGRAFICE	1
1.1. Preambul	1
1.2. Clasificarea textilelor etnografice	2
1.3. Materiale și tehnici utilizate în realizarea textilelor etnografice.....	6
1.3.1. Materiale.....	6
1.3.2. Caracteristici ale fibrelor.....	14
1.3.3. Tehnici utilizate în realizarea textilelor etnografice	17
1.4. Procese de degradare a materialelor celulozice din componența textilelor etnografice	23
1.4.1. Principalii factori exogeni și endogeni	23
1.4.2. Mecanisme de degradare a materialelor celulozice.....	37
1.5. Conservarea bunurilor de patrimoniu	59
1.5.1. Definiții, norme, principii	60
1.5.2. Metode de protecție și de conservare.....	63
1.6. Tendințe actuale în activitatea de conservare	71
1.6.1. Decontaminarea prin iradiere cu radiații gamma	72
1.6.2. Decontaminarea prin privare de oxigen, în atmosferă de gaz inert (anoxie).....	73
1.6.3. Decontaminarea la temperatură scăzută (congelare).....	76
1.6.4. Strategii de conservare preventivă în muzee	76
1.7. Concluzii	81

CONTRIBUȚII ORIGINALE LA CERCETĂRILE PRIVIND PROTECȚIA ȘI CONSERVAREA TEXTILELOR ETNOGRAFICE APARTINÂND PATRIMONIULUI CULTURAL

Capitolul 2. OBIECTIVELE STUDIULUI, MATERIALE ȘI METODE DE ANALIZĂ 83

2.1. Obiective	83
2.2. Materiale	85
2.2.1. Materiale celulozice de referință.....	85
2.2.2. Materiale celulozice îmbătrânite natural.....	87

2.3. Tratamente efectuate asupra materialelor celulozice	88
2.4. Metode de analiză și caracterizare a suporturilor textile celulozice	89
Capitolul 3. CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE DEGRADARE	
 ȘI A CONDITIILOR DE CONSERVARE.....	91
3.1. Influența unor factori exogeni asupra proprietăților firelor naturale celulozice din componența textilelor etnografice	91
3.1.1. Modificări structurale ale materialelor celulozice sub influența factorilor exogeni.....	91
3.1.1.1. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin spectroscopie FTIR	91
3.1.1.2. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin difracție cu raze X (XRD)	106
3.1.2. Evaluarea stabilității termice a materialelor celulozice sub influența factorilor exogeni	115
3.1.3. Aspecte cinetice ale degradării higrotermice	131
3.1.4. Modificări fizico-mecanice sub influența factorilor exogeni.....	139
3.1.4.1. Evaluarea proprietăților fizico-mecanice	139
3.1.4.2. Analiza ANOVA.....	143
3.1.5. Modificări cromatice sub influența factorilor exogeni.....	147
3.2. Influența materialelor de decorare asupra stării de conservare.....	155
3.2.1. Studiu microscopic.....	156
3.2.2. Analize de compoziție pentru accesoriile metalice prin XRF.....	157
3.3. Concluzii	168
Capitolul 4. EFECTELE EXPUNERII LA RADIAȚII GAMMA ASUPRA	
 PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR CELULOZICE	170
4.1. Influența dozei de iradiere asupra caracteristicilor structurale	170
4.1.1. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin spectroscopie FTIR	170
4.1.2. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin difracție cu raze (XRD).....	178
4.2. Stabilitatea termică a materialelor celulozice tratate higrotermic și iradiate	184
4.3. Influența dozei de iradiere asupra proprietăților fizico-mecanice	193
4.4. Influența dozei de iradiere asupra caracteristicilor cromatice	209
4.5. Concluzii	215
Capitolul 5. CONCLUZII GENERALE	217
ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ	222
BIBLIOGRAFIE	229

INTRODUCERE

Salvgardarea patrimoniului muzeal constituie o preocupare permanentă a tuturor specialiștilor, în special a celor ce lucrează în domeniul conservării și restaurării obiectelor. Lor le revine răspunderea de a supraveghea cu atenție fiecare piesă în parte – indiferent dacă se află în depozit ori într-o expoziție.

Piese textile etnografice sunt complexe, atât din punctul de vedere al materialelor componente, cât și din acela al tehnicilor folosite pentru realizarea lor. Acestea conțin atât material organic (proteic sau celulozic), cât și material anorganic (fire metalice, paiete, mărgelile etc.). Din cauza diversității, a componenței neomogene a obiectelor din patrimoniul muzeal, păstrarea și conservarea ridică probleme diferite.

Ațiunea de conservare a patrimoniului cultural și artistic este în primul rând o problemă de cercetare științifică și apoi de execuție tehnică. În stabilirea unei strategii de conservare a obiectelor pe suport celulozic este necesară evaluarea cauzelor care influențează procesul de îmbătrânire naturală. În activitatea de conservare s-au elaborat și s-au impus teorii calitative privind influența mediului asupra vitezei de degradare a obiectelor și a fost acceptată teoria conform căreia stabilitatea materialelor la acțiunea factorilor distructivi depinde de natura lor chimică (compoziție, structură) și de agresivitatea mediului.

Degradările ireversibile ale colecțiilor muzeale reprezintă un aspect deosebit de important în contextul stabilirii măsurilor corespunzătoare de creștere a durabilității patrimoniului cultural și justifică intensificarea cercetării în domeniu, o direcție de studiu la care teza de față își propune să contribuie.

În conformitate cu politicile culturale promovate în domeniul conservării și protejării patrimoniului cultural la nivel național și în cadrul forurilor internaționale, tema propusă: **„Cercetări privind protecția și conservarea textilelor etnografice aparținând patrimoniului cultural”** se încadrează într-un domeniu prioritar, de mare actualitate pe plan internațional.

Testarea unor noi metode și tehnologii de conservare a colecțiilor de textile pe suporturi celulozice, care vor fi integrate în cadrul larg al ansamblului de măsuri cu scopul prelungirii duratei de viață a obiectelor are o contribuție majoră la salvarea patrimoniului național.

Studierea caracteristicilor materialelor din care sunt confecționate textilele etnografice, a mecanismelor de degradare dar și a comportamentului la acțiunea tratamentelor neconvenționale de conservare oferă date esențiale în domeniul introducerii celor mai eficiente metode, tehnici și materiale pentru salvarea patrimoniului național, care să implice riscuri minime nu doar pentru personalul uman și pentru mediu, ci și asupra caracteristicilor materialelor din structura colecțiilor.

În *capitolul 1. Stadiul actual al protecției și conservării textilelor etnografice* se prezintă o clasificare a textilelor etnografice, a materialelor și tehnicilor utilizate în realizarea acestora. Sunt prezentate, de asemenea, procesele de degradare a materialelor celulozice din componența textilelor etnografice, principalii factori exogeni și endogeni și mecanismele de degradare a materialelor celulozice. O importanță deosebită se acordă tendințelor actuale în activitatea de conservare, precizându-se metodele de decontaminare și strategiile de conservare preventivă în muzee.

În partea a doua a tezei sunt prezentate ***Contribuții originale la cercetările privind protecția și conservarea textilelor etnografice aparținând patrimoniului cultural***. Astfel, în *capitolul 2* sunt prezentate ***obiectivele studiului, materialele și metodele de analiză*** folosite pentru atingerea obiectivelor propuse.

Obiectivul general al cercetărilor din teza de doctorat îl constituie **identificarea și evaluarea unor metode noi / neconvenționale de protecție față de influența unor condiții de microclimat în procesele de îmbătrânire a materialelor de natură celulozică din colecțiile de textile etnografice**.

Pentru atingerea acestui obiectiv, în cadrul cercetărilor la scară de laborator s-au avut în vedere următoarele aspecte:

- *Studiul efectelor principalilor factori de microclimat (temperatură, umiditate, iluminare) asupra caracteristicilor de permanență și durabilitate ale textilelor realizate din materiale celulozice;*

- Evaluarea efectelor tratamentelor cu radiații ionizante asupra comportării la îmbătrânire a texturilor realizate din materiale celulozice;
- Adaptarea la natura materialelor celulozice din colecțiile etnografice a dozelor aplicate în tratamentele de iradiere, astfel încât să se reducă contaminarea la un nivel admisibil pentru depozitare și manipulare ulterioară a obiectelor, fără degradarea materialelor-suport.

Rezultatele obținute vor furniza:

- date noi privind condițiile optime de păstrare a bunurilor culturale din depozitele muzeale;
- noi metode pentru protecția și conservarea texturilor etnografice care sunt sensibile la agenții biologici de degradare (insecte, fungi), activi în anumite condiții de microclimat;
- noi instrumente de decizie privind modul de acțiune pentru eliminarea contaminării biologice, adaptate la politicile internaționale de Management Integrat al Dăunătorilor (Integrated Pest Management, engl.) cu utilizarea unor metode alternative tratamentelor de dezinsecție cu substanțe chimice, în vederea protejării patrimoniului și a personalului de muzeu.

S-au supus studiilor de îmbătrânire (higrotermică, UV) și iradiere trei tipuri de materiale celulozice de referință și probe prelevate din artefacte, fără valoare patrimonială: *bumbac* (B), *in* (I) și *câneță* (C). Materialele au fost supuse următoarelor tratamente: higrotermic (temperatură 40°C, umiditate 60%, timp de 24h, 48h și 120 h), combinat higrotermic și expunere la lumină UV (120 h și 500 h) și iradiere cu radiații *gamma* (doze de iradiere: 5, 10, 15 și 25 kGy).

Marea majoritate a metodelor de analiză și caracterizare a suporturilor textile celulozice sunt realizate prin tehnici instrumentale de mare finețe: spectroscopia FTIR, difracție de radiații X (XRD), analiza termogravimetrică, colorimetria, microscopia optică, spectrometria de fluorescență (XRF).

Capitolul 3. CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE DEGRADARE ȘI A METODELOR DE CONSERVARE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma utilizării unor tehnici instrumentale pentru estimarea influenței temperaturii, umidității și radiațiilor UV asupra proprietăților materialelor celulozice din componența texturilor etnografice.

3.1. Influența unor factori exogeni asupra proprietăților firelor naturale celulozice din componența texturilor etnografice

Pentru a urmări efectele acțiunii factorilor de microclimat care contribuie la destrucția materialelor celulozice testate au fost evaluate modificările survenite pe durata tratamentelor higrotermice în structura celulozei din compoziția fibrelor naturale, în termostabilitatea fibrelor, aspectele cinetice ale proceselor de îmbătrânire, precum și evoluția proprietăților mecanice și optice.

3.1.1. Modificări structurale ale materialelor celulozice sub influența factorilor exogeni

Au fost cuantificate prin spectroscopie FTIR și difracție cu raze X, determinându-se parametrii specifici: indicele de cristalinitate (TCI), gradul de ordonare laterală (LOI), intensitatea legăturilor de hidrogen (HBI), respectiv dimensiunile microcristalitelor și cristalinitatea.

3.1.1.1. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin spectroscopie FTIR

Spectroscopia în IR oferă posibilități largi în urmărirea modificărilor survenite la nivelul grupelor funcționale ale celulozei pe parcursul diverselor tratamente aplicate /Baccaro et al., 2013; Bilkova, 2012; Bodîrlău et al., 2010; Ciolacu et al., 2011; Garside, Wyeth, 2006; Kasprzyk et al., 2004; Kavkler et al., 2011; Măluțan, 2002, Măluțan, 2005; Nelson, O'Connor, 1964; Siroky et al., 2012; Spiridon et al., 2010/.

Analiza spectrelor permite interpretare calitativă a principalelor schimbări structurale (schimbări în grupările funcționale din structura moleculelor compușilor organici) datorate degradării higrotermice și sub influența radiațiilor UV.

Spectrele IR înregistrate pentru probele de referință (figura 3.1) prezintă benzi de absorbție situate în regiunile de frecvență caracteristice celulozei /Baldinger et al, 2005; Garside, Wyeth, 2006; Măluțan, Popa, 2008; Rozmarin, 1984/.

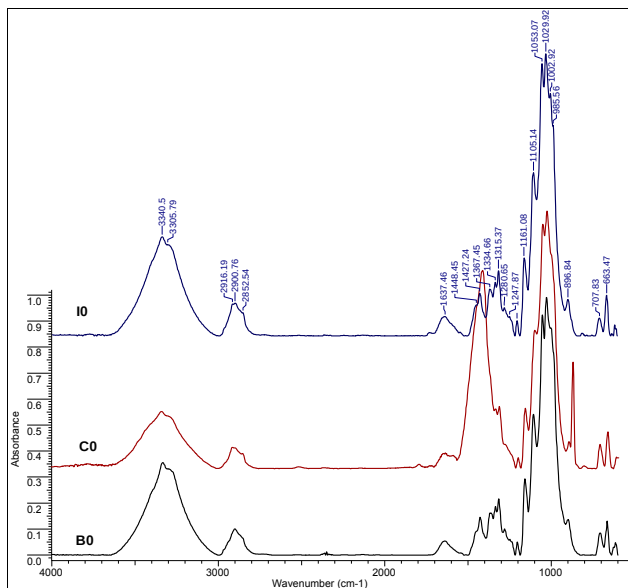


Figura 3.1. Spectrele FTIR ale probelor de referință: *bumbac* (B0), *in* (I0) și *cânepă* (C0)

Gradul de organizare structurală a fost evaluat prin indicele de cristalinitate (TCI) și gradul de ordonare laterală (LOI), valori obținute cu ajutorul relațiilor:

$$TCI = A_{1372}/A_{2900} ; LOI = A_{1420}/A_{896}$$

unde: A_{1420} , A_{1376} , A_{2900} , A_{896} sunt absorbanțele caracteristice benzilor de la 1420, 1372, 2900 și 896 cm^{-1} .

Din spectrele IR se mai pot estima și:

- Intensitatea legăturilor de hidrogen (HBI) valoare calculată sub forma raportului intensităților benzilor de absorbție de la 3308 cm^{-1} și 1330 cm^{-1} : $HBI = A_{3308}/A_{1330}$
- valoarea energiei legăturii de hidrogen (E_H , kcal), folosind relația:

$$E_H = 1/k (v_0 - v)/v_0, [\text{kcal}]$$

unde: v_0 – frecvența standard corespunzătoare grupelor OH libere (3650 cm^{-1});

v – frecvența corespunzătoare vibrației grupelor OH legate;

$$k - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ kcal}^{-1}$$

- indicele de asimetrie (a/b) ca raportul dintre segmentele dreapta/stânga ale jumătății benzii de vibrație pentru grupele OH.

A. Tratamentul higrtermic

Din analiza spectrelor IR înregistrate pentru materialele textile (*bumbac*, *in*, *cânepă*) supuse tratamentului higrtermic se remarcă faptul că factorii de microclimat considerați (temperatura 40°C și umiditate 60%) nu afectează structura moleculară a lanțului celulozic, lucru dovedit prin poziția benzilor caracteristice ale grupelor funcționale din structura unității de repetiție β -D-anhidroglucopiranoză. Totodată, nu se înregistrează deosebiri importante în alura curbelor spectrale nici la creșterea duratei tratamentului până la 120 h.

O alură spectrală IR particulară este înregistrată în cazul materialelor textile din *cânepă*, unde procentul de lignină este mai ridicat, prezența acesteia fiind pusă în evidență prin existența benzilor caracteristice la 1590-1600 cm^{-1} (fiura 3.3).

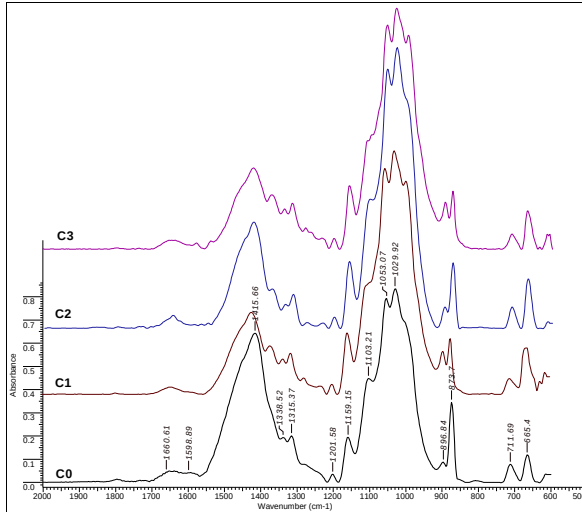


Figura 3.3. Spectrele FTIR înregistrate pe durata tratamentului de îmbătrânire accelerată hidrotermică a probelor din cânepă: C0-0 h; C1-24 h; C2-48 h; C3-120 h

Evoluțiile indicilor calculați din spectrele IR ale materialelor textile (*bumbac, in, cânepă*) supuse tratamentului hidrotermic în funcție de durata tratamentului sunt prezentate în figurile 3.5-3.7.

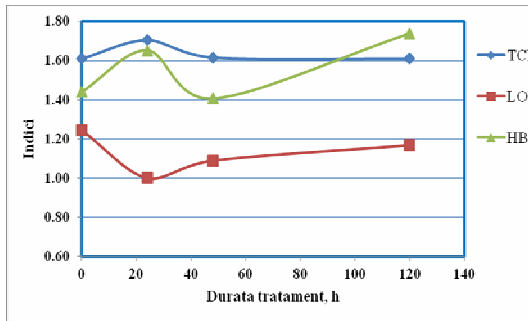


Figura 3.5. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *bumbac* în funcție de durata tratamentului hidrotermic

În cazul materialelor textile din *bumbac* supuse tratamentului hidrotermic (fig. 3.5), din evoluția indicelui de cristalinitate și a gradului de ordonare laterală se remarcă faptul că, odată cu creșterea duratei tratamentului indicele de cristalinitate (TCI) rămâne aproape constant, în schimb gradul de ordonare laterală (LOI) scade odată cu creșterea duratei la 120 h. Acest lucru poate fi explicat prin cele trei nivele de organizare a celulozei și anume: molecular, secundar și terțiar. În cazul tratamentului hidrotermic au loc organizări și reorganizări ale rețelelor H la nivel secundar și terțiar (vezi variația intensității legăturilor de H – HBI) cu repercusiuni asupra ordonării laterale a microfibrilelor de celuloză, cristalinitatea totală nefiind afectată.

În schimb, în cazul materialelor textile din *cânepă* și *in* (fig.3.6, 3.7), unde procentul de celuloză este de cca. 75 % iar procente de hemiceluloze de 15-25 %, variația acestor indici, TCI,

LOI, HBI este diferită, în comparație cu situația întâlnită la materialele textile din *bumbac*. Astfel, odată cu creșterea duratei tratamentului higrotermic, scad indicii de cristalinitate (TCI) și de ordonare laterală (LOI). Comportamentul diferit ale celor trei tipuri de materiale textile celulozice rezidă în accesibilitatea diferită a zonelor cristaline și amorse caracteristice fiecărui tip de material și în procentul diferit al componenților chimici principali: celuloză, hemiceluloze și lignină. Prezența hemicelulozelor crește accesibilitatea structurală a materialelor textile din *in* și *câneapă* datorită faptului că hemicelulozele sunt componente structurale amorse.

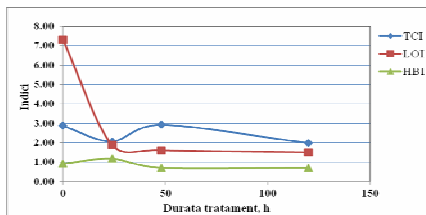


Figura 3.6. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *câneapă* în funcție de durata tratamentului higrotermic

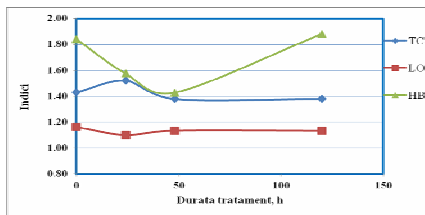


Figura 3.7. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *in* în funcție de durata tratamentului higrotermic

Aceste comportări diferențiate, înregistrate pentru materialele textile studiate reflectă o perioadă de acomodare a materialelor cu mediul de depozitare (factorii de microclimat: temperatură, umiditate), etapă care durează cca. 24 h-48 h, după care structura celulozei suferă o relaxare prin reorganizarea legăturilor de H la nivel secundar și terțiar, fără modificări esențiale ale accesibilității structurale la creșterea duratei tratamentului până la 120 h.

B. Tratamentul combinat higrotermic și UV

Materialele textile din *bumbac* (B0), *in* (I0) și *câneapă* (C0) au fost expuse la lumina artificială a unei lămpi de mercur într-o cameră de climatizare Angelantoni Industry (Italia) – model CH 250. Condițiile climatice utilizate au fost: temperatura de 40° C și umiditate relativă de 60%. Probele au fost păstrate în aceste condiții 120 h (B3_UV) și 500 h (B4_UV).

Indicii TCI, LOI, HBI calculați din spectrele IR sunt prezentați în figura 3.9.

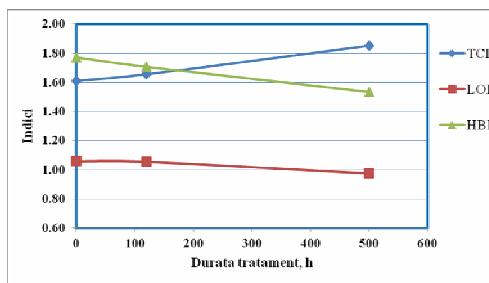


Figura 3.9. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *bumbac* în funcție de durata tratamentului combinat higrotermic și UV

Deși probele de *bumbac* au fost supuse unor tratamente combinate de îmbătrânire higrotermică și expunere la radiații UV, alura spectrală a benzilor de absorbție în IR nu prezintă deosebiri esențiale, benzile de absorbție situându-se în regiunile specifice de frecvență caracteristice celulozei. Diferențele care apar privesc intensitatea și profilul benzilor, cu deplasări nesemnificative ale benzilor caracteristice.

Din analiza indicilor spectrali ai probelor din *bumbac* se constată că, tratamentul combinat higrotermic și UV afectează mai mult zonele amorfе cu scăderea intensității legăturilor de H odată cu creșterea duratei tratamentului la 500 h (figura 3.9).

În schimb, în cazul materialelor textile din *câneapă*, se înregistrează modificări importante în intensitatea benzilor de absorbție în IR, atunci când se aplică tratamentul combinat higrotermic și UV (fig. 3.10). Aceste modificări rezidă în scăderea puternică a gradului de ordonare (LOI) de la 7,3 la 1,38 și a indicelui total de cristalinitate (TCI) de la 2,88 la 1,45 odată cu realizarea unui tratament combinat higrotermic și UV pe o durată de 120 h. La continuarea tratamentului până la 500 h nu se mai înregistrează scăderi semnificative ale indicilor TCI și LOI (figura 3.11). Dimpotrivă intensitatea legăturilor H (HBI) înregistrează o creștere pe intervalul 0-120 h după care are loc o stabilizare a acestei valori (figura 3.11).

Comportamentul diferit al materialelor textile din *câneapă* în raport cu cele din *bumbac* poate fi explicat prin organizarea structurală diferită al fibrelor textile din perspectiva organizării supramoleculară a componentilor chimici principali precum și a alternanței zonelor amorfе și cristaline din structura cristalină a celulozei.

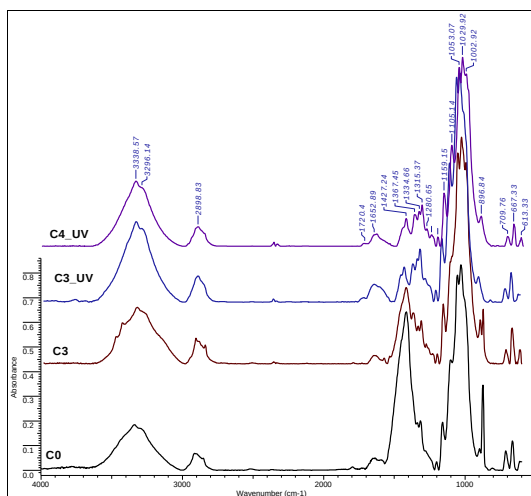


Figura 3.10. Spectrele FTIR înregistrate pe durata tratamentului de îmbătrânire accelerată higrotermică și UV pentru probele textile din *câneapă*: C0 – inițial, C3 – după tratament higrotermic (120 h), C3_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (120 h), C4_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (500 h)

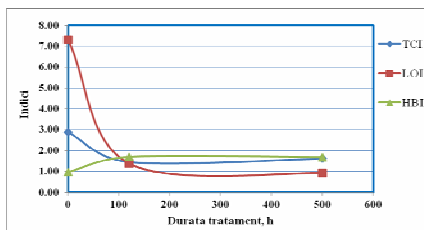


Figura 3.11. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor din *câneapă* în funcție de durata tratamentului combinat higrotermic și UV

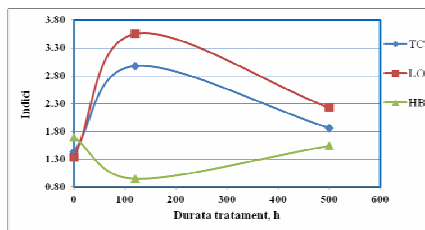


Figura 3.13. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor din *în* în funcție de durata tratamentului combinat higrotermic și UV

Investigațiile FTIR au evidențiat faptul că, materialele textile din *câneșă* sunt afectate atât la nivelul organizării cristaline a celulozei cât și la nivelul legăturilor H după expunerea la acțiunea combinată a temperaturii, umidității și radiațiilor UV.

Aceste concluzii vor fi corelate și cu evoluția parametrilor cristalini determinați prin prelucrarea difractogramelor obținute prin difracție cu raze X (XRD).

Deși probele de *in* au fost supuse acelorași tratamente de îmbătrânire higrotermică și expunere la radiații UV, alura spectrală a benzilor de absorbție în IR nu prezintă deosebiri esențiale, benzile de absorbție situându-se în regiunile specifice de frecvență caracteristice celulozei. Diferențele care apar privesc intensitatea și profilul benzilor, cu deplasări nesemnificative ale benzilor caracteristice și cu modificări importante ale intensităților. Astfel, dacă în cazul materialelor textile din *câneșă* intensitatea de la 1420 cm^{-1} , caracteristică grupării CH_2 din zonele cristaline scade puternic pe parcursul tratamentului higrotermic în intervalul de 120 h, în cazul materialelor textile din *in* această intensitate crește atunci când se aplică un tratament combinat higrotermic și UV. Aceste modificări ale intensităților benzilor specifice zonelor cristaline sunt reflectate în evoluția gradelor de organizare laterală (LOI).

Același tratament combinat higrotermic și UV aplicat materialelor textile din *in* va determina o creșterea și a indicelui de cristalinitate total (TCI) în intervalul a 120 h, odată cu scăderea intensității legăturilor H (HBI) (figura 3.13). La continuarea tratamentului până la 500 h, indicii spectrali TCI și LOI vor scădea iar intensitatea legăturilor H (HBI) va înregistra o creștere de aproximativ 60 %. Aceste evoluții ale indicilor spectrali demonstrează că structura cristalină a celulozei este puternic afectată prin tratamentul combinat higrotermic și UV în intervalul de 120 h dar la continuarea tratamentului lanțurile polimerului celulozic se reorganizează odată cu refacerea legăturilor H într-o nouă structură organizată. Aceste organizări și reorganizări structurale au loc doar la nivelul organizării secundare și supramoleculare fără o modificare esențială a structurii moleculare a celulozei, fără apariția de noi grupe funcționale.

3.1.1.2. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin difracție cu raze X (XRD)

În studiul materialelor celulozice, raportul dintre regiunile cristaline și cele amorse ale substratului celulozic constituie un parametru important care reflectă reactivitatea și accesibilitatea materialului fibros, dar și proprietățile mecanice ale acestuia. Pentru preparatele celulozice un interes deosebit îl prezintă cunoașterea gradului de cristalinitate /Kasprzyk et al., 2004; Măluțan, 2002; Oh et al. 2005/. Celuloza prezintă un spectru de difracție al razelor X caracteristic, destul de sărac în reflexii, în care poziția și intensitatea planelor de difracție sunt influențate de natura materialului celulozic și de tratamentul la care a fost supus.

În spectrele de difracție al razelor X ale celulozei sunt prezente trei planuri ale rețelei cristaline, notate cu (002), (101) și $(10\bar{1})$. Planul (002) coincide cu planul verigilor glucopiranozice, care formează lanțul macromolecular; conținând densitatea cea mai mare de electroni, este cel mai intens, iar în spectrul de difracție apare cel mai pronunțat. Planurile (101) și $(10\bar{1})$ corespund legăturilor H care se stabilesc între lanțurile macromoleculare; planul (101) fiind mai bogat în grupe OH decât planul $(10\bar{1})$, deci este mai hidrofil.

La nivelul organizării supramoleculare a celulozei se întâlnesc zone cristaline cu grad ridicat de ordonare și zone mai puțin ordonate, amorse. Raportul cristalin/amorf influențează comportarea celulozei într-o reacție chimică (reactivitatea ei), precum și proprietățile fizico-chimice caracteristice, ceea ce impune cunoașterea cristalinității unui preparat celulozic.

Determinarea cristalinității celulozei prin difracția razelor X

Determinarea cristalinității celulozei are la bază două metode:

- a) metoda standardului extern;
- b) metoda standardului intern.

Metoda standardului extern presupune utilizarea unei celuloze de referință (etalon), a cărei cristalinitate este bine cunoscută. *Standardul cristalin* este o celuloză nativă de *bumbac* hidrolizată cu HCl 1 N, timp de 24 ore la 60°C , iar *standardul amorf* reprezintă o celuloză de *bumbac* măcinată sub formă de pulbere.

Metoda standardului intern are la bază spectrul de difracție al razelor X propriu celulozei de analizat. Din analiza spectrului de difracție se poate calcula cristalinitatea (Cr), indicele de cristalinitate (I_{Cr}) și raportul de cristalinitate (R_{Cr}).

Indicele de cristalinitate se exprimă ca raport între înălțimile corespunzătoare maximei cristaline și minimei amorse și se calculează cu relația:

$$I_{Cr} = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{002}}\right) \cdot 100, \% \quad (3.4)$$

în care : I_{002} – intensitatea maximă de interferență corespunzătoare planului 002;

I_{am} – intensitatea maximă pentru zona amorfă;

O altă metodă, a suprafețelor picurilor constă în estimarea indicelui de cristalinitate prin raportarea suprafeței zonelor cristaline la suprafața totală determinată prin planimetrare:

$$I_{Cr} = S_{cr} / S_T \quad (3.5)$$

unde : S_{cr} – suprafața zonei cristaline, cm^2 ; S_T – suprafața totală, cm^2 .

Datorită dificultății privind trasarea limitei de separație dintre aria picurilor cristaline și aria zonei amorse, în ultimii ani s-au dezvoltat programe de calcul care utilizează *metoda deconvoluției*. Prin această metodă se calculează suprafața fiecărui pic corespunzător planelor cristalografice 101, $10\bar{1}$, 002 și amorf prin raportare la o linie de bază și utilizând o anumită ecuație matematică (ex. *Gauss*).

Determinarea dimensiunilor medii ale cristalelor

Studiul formei liniilor de difracție permite calcularea dimensiunilor medii ale cristalelor care alcătuiesc proba cristalină prin intermediul măsurătorilor de lățime ale maximelor de difracție.

Măsurarea semilărgimii reflexiei 002 pentru diferite probe de celuloză a arătat că diametrul mediu pentru este 60 Å pentru celuloza de *bumbac* /Mălușan, 2002/. Totodată se pot determina și distanțele interplanare din valoarea semilărgimii pic-urilor de difracție.

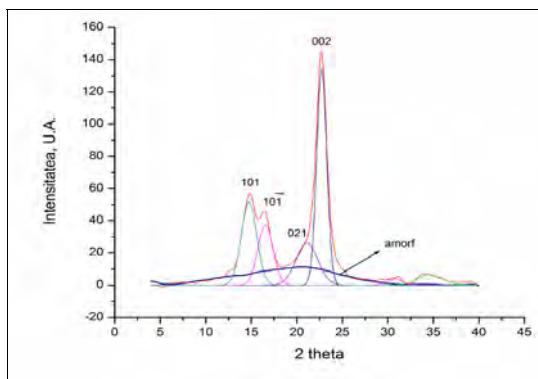


Figura 3.14. Diffractograma materialelor textile din *bumbac* cu exemplificarea planelor cristaline și a deconvoluției curbei obținute

Valorile indicelui de cristalinitate obținute cu ajutorul relațiilor 3.4 și 3.5 pentru probele de *bumbac* de referință (B0), tratate higrotermic timp de 120 h (B3) și expuse la radiații UV 120 h (B3_UV), respectiv 500 h (B4_UV) sunt prezentate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Variația cristalinității celulozei din probele de *bumbac* în timpul tratamentului higrotermic și expunerii UV

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Inițial (B0)	120 h (B3)	120 h (B3_UV)	500 h (B4_UV)
Higrotermic	72,58 / 91,69 ^a	68,57 / 90,26 ^a	-	-
Higrotermic și UV	72,58 / 91,69 ^a	-	72,06 / 91,88 ^a	46,89 / 72,77 ^a

^a) – valori calculate prin metoda Segal

Modificările de cristalinitate evidențiate în difractogramele materialelor celulozice din *bumbac* înregistrate pe durata tratamentului higrotermic (temperatură 40°C, umiditate 60 %) și combinat higrotermic și UV sunt prezentate în figura 3.15.

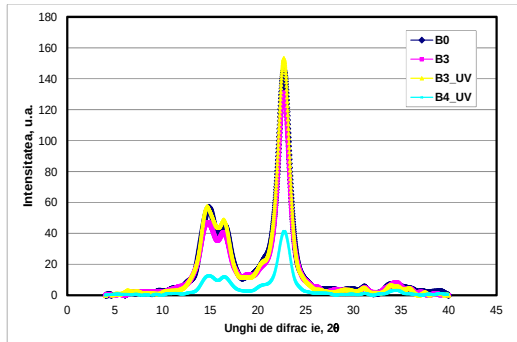


Figura 3.15. Difractograme XRD înregistrate pe durata tratamentului higrotermic și expunere UV pentru probele textile din *bumbac*: B0 – inițial, B3 – după tratament higrotermic (120 h), B3_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (120 h), B4_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (500 h)

Pentru a putea caracteriza mai bine modificările ce apar la tratamentul higrotermic și UV asupra materialelor textile din *bumbac*, s-au calculat suplimentar, contribuțiile fiecărui plan cristalografic la indicele de cristalinitate, precum și dimensiunile cristalitelor în cele trei planuri cristalografice (101), (101̄) și (002) (Tabelul 3.6).

Tabelul 3.6. Parametri cristalini ai celulozei din materialele textile de *bumbac*

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(101\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(101\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{101\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrotermic							
B0 – inițial	16,14	9,71	41,68	1,66	4,78	6,28	6,62
B3 – 120 h	15,01	9,16	39,88	1,64	4,63	6,19	6,72
Tratament combinat higrotermic și UV							
B0 – inițial	16,14	9,71	41,68	1,66	4,78	6,28	6,62
B3_UV – 120 h	17,25	9,26	42,32	1,86	4,49	7,07	6,52
B4_UV – 500 h	7,82	7,20	28,84	1,08	4,95	5,31	6,00

Din analiza valorilor obținute pentru probelor textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic se remarcă o scădere de 5 % a indicilor de cristalinitate în comparație cu tratamentul combinat higrotermic și al radiațiilor UV când scăderea aproape nesemnificativă. În ceea ce privește dimensiunile cristalitelor, se remarcă o variație semnificativă în toate planurile considerate numai în tratamentul combinat higrotermic și UV. Dimpotrivă, expunerea prelungită la lumina UV a materialelor textile din *bumbac* (500 h) provoacă o degradare puternică a organizării cristaline a celulozei cu repercusiuni asupra gradului de cristalinitate (48,7%) și a dimensiunilor microfibrilelor.

În cazul materialelor textile din *câneapă*, valorile indicelui de cristalinitate pentru probele de referință (C0), tratate higrotermic 120 h (C3) și expuse la lumina UV 120 h (C3_UV), respectiv 500h (C4_UV) sunt prezentate în tabelul 3.7 iar parametrii cristalini în tabelul 3.8.

Tabelul 3.7. Variația cristalinității celulozei din probele de *câneapă* în timpul tratamentului higrotermic și expunerii UV

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Inițial (C0)	120 h (C3)	120 h (C3_UV)	500 h (C4_UV)
Higrotermic	64,05 / 85,69*	72,66 / 90,10*	-	-
Higrotermic și UV	64,05 / 85,69*	-	67,09 / 88,85*	34,30 / 30,81*

*) – valori calculate prin metoda Segal

Tabelul 3.8. Parametri cristalini ai celulozelor din materialele textile de *cânepă*

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(10\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(10\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{10\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrotermic							
C0 – inițial	10,21	5,82	42,44	1,75	4,74	6,86	4,84
C3 – 120 h	11,39	7,79	48,27	1,46	5,30	5,86	4,74
Tratament combinat higrotermic și UV							
C0 – inițial	10,21	5,82	42,44	1,75	4,74	6,86	4,84
C3_UV – 120 h	12,78	9,69	41,29	1,32	4,41	5,44	5,85
C4_UV – 500 h	6,38	3,47	18,57	1,83	4,37	4,55	4,79

Spre deosebire de materialele textile din *bumbac* la care tratamentul higrotermic conduce la o scădere a cristalinității a celulozei, la probele din *cânepă* se înregistrează o creștere a cristalinității celulozei de la 64 % la 72,6 %. Aceeași tendință se înregistrează și în cazul tratamentului combinat higrotermic și UV (64 la 67 %). Aceste rezultate pot fi puse pe seama reorganizării rețelelor H din interiorul domeniilor cristaline și amorfe, în cazul tratamentului higrotermic, când au loc modificări ale dimensiunilor cristalitelor în planurile (101) (vezi D_{101}) și $10\bar{1}$ (vezi $D_{10\bar{1}}$). În schimb tratamentul combinat higrotermic și expunere la lumina UV provoacă rearanjări și în planul (002) adică în zona legăturilor de H intramoleculare când dimensiunile cristalitelor în planul (002) cresc de la 4,84 nm la 5,85 nm. Dimpotrivă, prelungirea tratamentului combinat higrotermic și UV până la 500 h provoacă o distrucție a organizării cristaline a celulozei cu efecte de scădere puternică a cristalinității (figura 3.16).

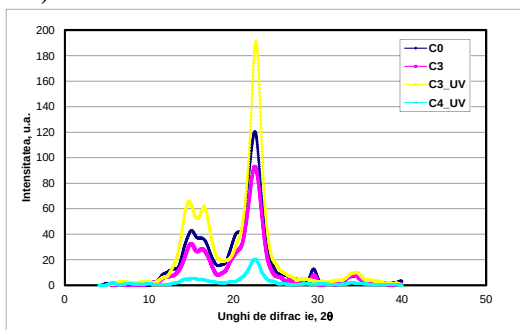


Figura 3.16. Difractogramele XRD înregistrate pe durata tratamentului higrotermic și expunere UV pentru probele textile din *cânepă*: C0 – inițial, C3 – după tratament higrotermic (120 h), C3_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (120 h), C4_UV – după tratament combinat higrotermic și UV (500 h)

Deși probele de *in* au fost supuse aceluiași tratamente higrotermice și expunere la radiații UV, cristalinitatea celulozei din aceste materiale textile scade de la 67,7 % la 54,8% atunci când durata tratamentului este de 120 h și de la 67,7 % la 60,3 % când se aplică tratamentul combinat higrotermic și expunere la UV (figura 3.17, tabelul 3.9).

Valorile indicelui de cristalinitate obținute pentru probele de *in* de referință (I0), tratate higrotermic 120 h (I3) și expuse UV 120 h (I3_UV), respectiv 500 h (I4_UV) sunt prezentate în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9. Variația cristalinității celulozei din probele de *in* în timpul tratamentului higrotermic și expunerii UV

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Initial (I0)	120 h (I3)	120 h (I3_UV)	500 h (I4_UV)
Higrotermic	67,74 / 89,01*	54,83 / 82,55*	-	-
Higrotermic și UV	67,74 / 89,01*	-	60,37 / 83,10*	35,62 / 32,03*

* – valori calculate prin metoda Segal

În ceea ce privește evoluția parametrilor cristalini ai celulozelor din materialele textile din în (tabelul 3.10), se remarcă faptul că tratamentul higrtermic nu modifică esențial dimensiunile cristalitelor în toate cele trei planuri cristalografice (101), ($10\bar{1}$) și (002), deși cristalinitatea probelor scade cu cca. 13 %.

Dimpotrivă, la aplicarea unui tratament combinat higrtermic și expunere UV cel mai afectat plan cristalografic este (101) unde dimensiunile cristalitelor cresc de la 4,6 nm la 5,6 nm iar în planurile ($10\bar{1}$) și (002), dimensiunile cristalitelor scad.

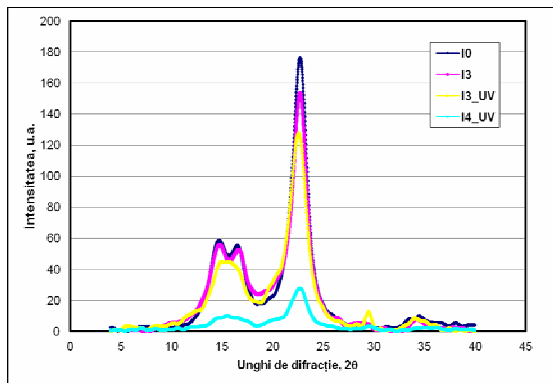


Figura 3.17. Difractogramele XRD înregistrate pe durata tratamentului higrtermic și expunere UV pentru probele textile din în: I0 – inițial, I3 – după tratament higrtermic (120 h), I3_UV – după tratament combinat higrtermic și UV (120 h), I4_UV – după tratament combinat higrtermic și UV (500 h)

Tabelul 3.10. Parametri cristalini ai celulozelor din materialele textile de în

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(10\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(10\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{10\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrtermic							
I0 – inițial	12,39	9,30	41,63	1,33	4,59	5,51	5,77
I3 – 120 h	11,88	8,47	35,75	1,40	4,41	5,31	5,92
Tratament combinat higrtermic și UV							
I0 – inițial	12,39	9,30	41,63	1,33	4,59	5,51	5,77
I3_UV – 120 h	9,41	8,43	38,81	1,11	5,57	5,31	5,01
I4_UV – 500 h	5,42	5,61	21,35	0,96	5,30	3,54	4,42

3.1.2. Evaluarea stabilității termice a materialelor celulozice sub influența factorilor exogeni

Metoda termogravimetrică a fost utilizată pentru a determina caracteristicile materialelor, pentru a determina temperatura de degradare, conținutul de umiditate absorbit de materiale, estimarea stabilității termice pe baza parametrilor cinetici ai procesului de descompunere, fiind de asemenea, folosită pentru elucidarea mecanismelor reacțiilor de degradare /Lisă, 2008; Obrocea, Măluțan, 2003; Rozmarin et al., 1997; Ursescu, 2010/.

Numeroase studii au avut ca temă evaluarea cinetică a proceselor de piroliză a celulozei, dat fiind faptul că metoda are aplicații practice din diferite domenii /Aggarwal, Dollimore, 1997; Akita, Kase, 1967; Antal et al. 1980; Antal, Varhegyi, 1995; Banyasz, 2001; Chrissafis, 2009; Dahiya et al, 2008; Dollimore, Hoath, 1981; Eom et al., 2006; Hurduc et al., 1971; Mostashari, 2009; Shafizadeh, Bradbury, 1979; Yang et al., 2007/.

Pentru analiza stabilității termice a materialelor celulozice s-a utilizat analiza termogravimetrică ce presupune înregistrarea curbelor termogravimetrice (TG), termogravimetrice

derivate (DTG) și termice diferențiale (DTA) în atmosferă inertă (N_2) și oxidativă (aer) utilizând un derivatograf Mettler Toledo. Curbele TG, DTG și DTA s-au înregistrat în azot și aer, cu un debit de 20 ml/min, cu viteză de încălzire $10^\circ C/min$, în intervalul de temperatură 25-600 $^\circ C$. Masa probelor supuse degradării termice a fost cuprinsă între 2 și 6 mg. Verificarea reproductibilității datelor obținute s-a realizat prin repetarea înregistrărilor pentru aceleași condiții de lucru. Prelucrarea curbelor în vederea obținerii caracteristicilor termice și cinetice s-a realizat cu ajutorul softului STAR, respectiv a modulului „Kinetics n^{th} order” de la Mettler Toledo.

Studiul s-a efectuat pe materiale model, așa cum este indicat în cazul pieselor de patrimoniu (metoda termogravimetrică fiind o metodă microdestructivă) și pe probe prelevate din artefacte fara valoare patrimonială.

Estimarea stabilității termice a suporturilor textile celulozice (*bumbac, in, cânepă*) supuse tratamentului de îmbătrânire se realizează prin prelucrarea cinetică a datelor termogravimetrice.

Parametrii cinetici ai materialelor celulozice supuse analizei termogravimetrice au fost determinați utilizând metoda diferențială propusă de Freeman și Carroll care permite calcularea parametrilor cinetici ai procesului de descompunere termică a probelor analizate – energia de activare, ordinul de reacție și factorul preexponențial /Freeman, Carroll, 1958; Lisă, 2008; Măluțan, Popa, 2008; Obrocea, Măluțan, 2003/.

Curbele TG, DTG și DTA înregistrate în atmosferă de azot pentru probele inițiale, pentru cele tratate higrtermic precum și pentru probele din artefacte (îmbătrânite natural) au permis stabilirea principalelor caracteristici termogravimetrice: T_{onset} – temperatura inițială la care începe degradarea termică, T_{peak} – temperatura la care viteza de degradare este maximă, T_{endset} – temperatura la care se încheie procesul de degradare în fiecare etapă, W% – pierderile procentuale de masă pe etape și cantitatea de reziduu ce rămâne la temperatura de 600 $^\circ C$. Pentru probele de referință, probele tratate higrtermic timp de 120 h și probele din artefacte au fost înregistrate termograme și în aer, caracteristicile termogravimetrice înregistrate fiind prezentate comparativ, pentru cele două atmosfere de lucru.

3.1.2.A. Evaluarea stabilității termice a probelor de *bumbac*

Din analiza principalelor caracteristici termogravimetrice prezentate se constată că degradarea termică are loc pentru toate materialele textile din *bumbac* (referință și artefacte) în trei etape, dacă atmosfera de lucru este aerul și în două etape în atmosferă de azot. Prima etapă se desfășoară în intervalul 40-112 $^\circ C$, indiferent de atmosfera de lucru, și constă în eliminarea umidității din probe. Procentul de pierdere de masă din această etapă variază între 2 și 7%. În atmosferă de azot se constată că procesul de descompunere termică a probelor de *bumbac* se finalizează în jurul temperaturii de 380 $^\circ C$. Această etapă, care are loc în intervalul de temperatură 300-400 $^\circ C$, se datorează eliberării de hidrocarburi volatile prin descompunerea termică a celulozei, hemicelulozelor și a unei părți din lignină din compoziția materialelor textile, produsele volatile având un rol important în piroliza acestor materiale /Abdullah, 2010; Bilkova, 2012/.

Dacă atmosfera de lucru este aerul, se observă că degradarea termică se desfășoară în intervalul de temperatură 300-500 $^\circ C$, etapă în care are loc un proces de termooxidare cu pierderea procentuală de masă de cca. 96-97 %. De asemenea, se constată în cazul probelor în care s-au făcut înregistrări ale curbelor termogravimetrice în ambele atmosfere de lucru că s-au obținut cantități de reziduu mai mici cu 10% până la 15 % în aer decât în azot.

Curbele DTG pentru probele de *bumbac* sunt prezentate comparativ în figura 3.20. Se constată o deplasare a temperaturii T_{peak} din etapa principală de degradare cu aproximativ 20 $^\circ C$ spre valori mai mici în aer decât în azot și apariția celei de a III-a etape, corespunzătoare procesului de termooxidare. Din analiza datelor din tabelul 3.11 se observă că valorile temperaturilor T_{onset} pentru etapa a II-a în care începe descompunerea termică sunt mai mici pentru probele tratate higrtermic timp de 120h (B3) și pentru cele din artefacte (1B și 12B) decât pentru materialul de referință (B0), dacă atmosfera de lucru este azotul. Acest lucru ne permite să afirmăm că are loc o scădere a stabilității termice.

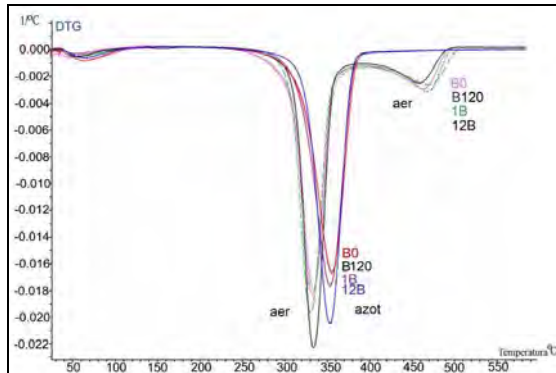


Figura 3.20. Curbele DTG pentru probele de *bumbac* inițiale (B0), cele tratate higrotermic 120 h (B3) și cele din artefacte (1B și 12B) înregistrate în aer și azot

Prelucrarea cinetică a datelor termogravimetrice pentru probele de *bumbac*, prin metoda Freemann-Caroll, a permis obținerea valorilor energiei de activare, ordinului de reacție și factorului preexponențial și sunt prezentate în tabelul 3.12, comparativ, pentru cele două atmosfere de lucru.

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *bumbac* și a artefactelor se constată că energia de activare, E_a , în cazul descompunerii termice în aer este mai mare cu cca. 50 % față de descompunerea termică în atmosferă de azot pentru aceeași treaptă de degradare (etapa a II-a). Acest fapt denotă o degradare termooxidativă avansată a materialelor studiate, motiv pentru care și conținutul de reziduu este redus la degradarea termică în aer.

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice, pentru probele de *bumbac* de referință, ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0.7-1.05, pe când pentru artefacte aceasta este de cca. 1.2.-1.4 în cazul descompunerii termice în aer.

Tabelul 3.11. Parametrii cinetici pentru probele de *bumbac*, în cele două atmosfere de lucru

Atmosfera de lucru		azot			aer		
Proba	Etapă de degradare	E_a (kJ/mol)	n	$\ln k_0$	E_a (kJ/mol)	n	$\ln k_0$
B0	I	48.38±1.69	0.88±0.0305	11.16±0.60	-	-	-
	II	217.53±0.16	0.77±0.0011	36.61±0.0312	326.73±2.55	0.85±0.0169	59.81±0.51
	III	-	-	-	91.47±2.27	0.15±0.0135	9.33±0.38
B3	I	55.80±0.78	1.01±0.1573	14.89±0.29	-	-	-
	II	205.12±0.27	0.69±0.0023	37.14±0.0538	338.83±2.21	1.04±0.0144	62.19±0.45
	III	-	-	-	48.49±1.19	-0.14±0.0102	1.83±0.20
12B	I	-	-	-	-	-	-
	II	326.22±0.28	1.05±0.0015	57.87±0.0539	488.16±2.09	1.22±0.0094	91.84±0.42
	III	-	-	-	107.12±1.27	0.23±0.0075	12.05±0.21
1B	I	-	-	-	-	-	-
	II	207.72±0.61	0.70±0.0045	34.83±0.12	421.29±1.81	1.40±0.0092	79.02±0.36
	III	-	-	-	84.26±0.94	0.28±0.0072	7.90±0.16

Având în vedere rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din *bumbac* și a artefactelor considerate, se poate realiza următoare ordine a termostabilității probelor studiate:

- în atmosferă de azot:

$B3$ (tratament higrotermic 120 h) < $B1$ (tratament higrotermic, 24 h) < $1B$ (artefact) $\approx 12B$ (artefact) < $B2$ (tratament higrotermic, 48 h) < $B0$ (inițial);

- în aer:

$B3$ (tratament higrotermic 120 h) < $B0$ (inițial) < $1B$ (artefact) $\approx 12B$ (artefact).

Se constată că stabilitatea termică cea mai mică o au materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic la o durată de 120 h, indiferent de atmosfera în care se realizează degradarea termică.

3.1.2.B. Evaluarea stabilității termice a probelor de *câneapă*

Din analiza principalelor caracteristici termogravimetrice se constată că degradarea termică a materialelor textile din *câneapă* (referință și artefacte) are loc în trei etape, dacă atmosfera de lucru este aerul și în două etape în atmosferă de azot (similar cu situația întâlnită la materialele textile din *bumbac*). Prima etapă se desfășoară în intervalul 43-113°C, indiferent de atmosfera de lucru, și constă în eliminarea umidității din probe. Procentul de pierdere de masă din această etapă variază între 2 % și 8,6% și depinde de modul de păstrare a probelor. În atmosferă de azot se constată că procesul de descompunere termică a probelor de *câneapă* se termină în jurul temperaturii de 385°C, valori cu cca. 100°C mai mici decât în cazul degradării în aer.

Dacă atmosfera de lucru este aerul, se observă că degradarea termică se desfășoară în intervalul de temperatură 280-480°C, etapă în care are loc un proces de termooxidare și obținerea unui reziduu de 5,2-7,6 %, mult mai mic comparativ cu cel obținut în atmosferă de azot (14-25%).

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *câneapă*, se constată că energia de activare, E_a , în cazul descompunerii termice în aer este aproape similară cu energia de activare în cazul descompunerii termice în atmosferă de azot pentru aceeași treaptă de degradare (etapa a II-a) pentru materialele textile din *câneapă* de referință și de cca. 70 % mai mare în cazul artefactelor, contrar rezultatelor obținute la degradarea termică a materialelor textile din *bumbac*. În ceea ce privește cinetica descompunerii termice în atmosferă de azot pentru probele de *câneapă* de referință și artefacte, ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0.8-1.4. Atunci când descompunerea termică se desfășoară în aer, valorile obținute pentru ordinul de reacție se diferențiază pentru probele de *câneapă* de referință (1-1.5) de cele obținute pentru artefacte (1.2-2.4).

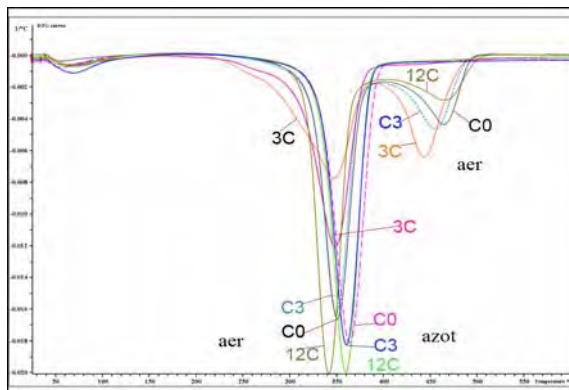


Figura 3.23. Curbele DTG pentru probele de *câneapă* înregistrate în aer și azot: inițiale (C0), tratate higrotermic 120 h (C3) și artefacte (3C și 12C)

În cazul probelor de *câneapă*, caracteristicile termogravimetrice și curba termogravimetrică derivată din figura 3.23, relevă faptul că, în ambele atmosfere de lucru, cea mai mică stabilitate termică o are proba din artefacte notată cu 3C și care reprezintă un fragment dintr-un „țol de pat” din anul 1956. O ușoară scădere a stabilității termice se constată și în cazul probei tratate higrtermic timp de 120h (C3) și a probei din artefact 12C.

Având în vedere rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din *câneapă* și a artefactelor considerate, se poate realiza următoare ordine a termostabilității probelor studiate:

- în atmosferă de azot:

$3C \text{ (artefact)} < C3 \text{ (tratament higrtermic 120 h)} \approx C2 \text{ (tratament higrtermic, 48 h)} \approx C1 \text{ (tratament higrtermic, 24 h)} \approx C0 \text{ (inițial)} \approx 12C \text{ (artefact);}$

- în aer:

$3C \text{ (artefact)} < 12C \text{ (artefact)} \approx C3 \text{ (tratament higrtermic 120 h)} \approx C0 \text{ (inițial)}.$

Se constată că stabilitatea termică a materialele textile din *câneapă* se situează în jurul valorii de 315 °C, indiferent de atmosfera în care se realizează degradarea termică, exceptând artefactul 3C care are o temperatură de degradare termică, T_{onset} de 280°C (aer) și 300°C (azot).

3.1.2.C. Evaluarea stabilității termice a probelor de in

Din analiza principalelor caracteristici termogravimetrice se constată că degradarea termică a materialelor textile din *in* (referință și artefacte) are loc în trei etape, dacă atmosfera de lucru este aerul și în două etape în atmosferă de azot (similar cu situația întâlnită la materialele textile din *bumbac*). Prima etapă se desfășoară în intervalul 40-112°C, indiferent de atmosfera de lucru, și constă în eliminarea umidității din materialele studiate. Procentul de pierdere de masă din această etapă variază între 1,8% și 5% și depinde de modul de păstrare a probelor. În atmosferă de azot se constată că procesul de descompunere termică a probelor de *in* se termină în jurul temperaturii de 380°C.

Dacă atmosfera de lucru este aerul, se observă că, degradarea termică se desfășoară în intervalul de temperatură 300-470°C, etapă în care are loc un proces de termooxidare și obținerea unui reziduu de 3,5-5 %, mult mai mic comparativ cu cel obținut în atmosferă de azot (14-19%).

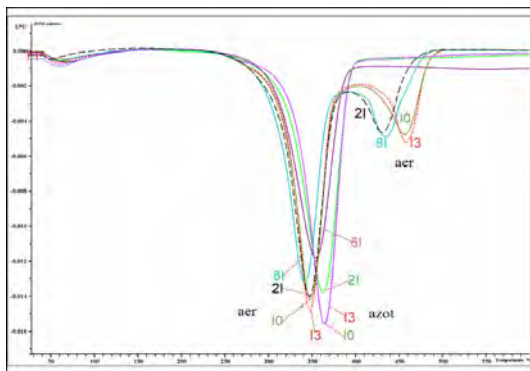


Figura 3.26. Curbele DTG pentru probele de in inițiale (I0), cele tratate higrtermic 120 h (I3) și cele din artefacte (2I și 8I) înregistrate în aer și azot

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *in* se constată că energia de activare, E_a , în cazul descompunerii termice în aer este mai mică cu cca. 20 % față de energia de activare în cazul descompunerii termice în atmosferă de azot pentru aceeași treaptă de degradare (etapa a II), contrar rezultatelor obținute la degradarea termică a materialelor textile din *bumbac*. Acest fapt denotă o degradare termooxidativă avansată a materialelor studiate, motiv pentru care și conținutul de reziduu este redus la degradarea termică în aer.

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice în atmosferă de azot pentru probele de *in* de referință și artefacte, ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0.6-0.75. Atunci când descompunerea termică se desfășoară în aer, valorile obținute pentru ordinul de reacție se diferențiază pentru probele de *in* de referință (0,16-0,27) de cele obținute pentru artefacte (0,22-1,6).

Probele de *in* din artefacte (2I și 8I) și cele tratate higrtermic timp de 120 h (I3) prezintă o ușoară scădere a stabilității termice comparativ cu materialul de referință (I0) după cum rezultă din tabelul 3.16 și figura 3.26. Totodată, se constată și o ușoară deplasare spre valori mai mici a temperaturii T_{peak} . Dacă atmosfera de lucru este aerul se observă o deplasare cu peste 20 °C spre valori mai mici a temperaturii T_{peak} din etapa a III-a de termooxidare pentru probele din artefacte date la sfârșitul secolului al XIX-lea, față de materialul de referință (I0) și cel tratat higrtermic (I3).

Având în vedere rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din *in* și a artefactelor considerate, se poate realiza următoare ordine a termostabilității probelor studiate:

- în atmosferă de azot:

$I3$ (tratament higrtermic 120 h) < $I1$ (tratament higrtermic, 24 h) $\approx$ $2I$ (artefact) $\approx$ $8I$ (artefact) $\approx$ $I2$ (tratament higrtermic, 48 h) < $I0$ (inițial);

- în aer:

$8I$ (artefact) < $I0$ (inițial) < $2I$ (artefact) < $I3$ (tratament higrtermic, 120 h).

Se constată că stabilitatea termică a materialele textile din *in* se situează în jurul valorii de 300°C, indiferent de atmosfera în care se realizează degradarea termică, exceptând artefactul 8I care are T_{onset} de 290°C.

3.1.3. Aspecte cinetice ale degradării higrtermice

Studiul cinetic este de mare importanță nu numai pentru a înțelege mecanismul de degradare, dar și pentru a estima evoluția proprietăților chimice și mecanice. Îmbătrânirea reduce gradul de polimerizare (DP) și deteriorează proprietățile fizico-mecanice și optice ale celulozei. Diverse alte proprietăți sunt influențate de îmbătrânire, cum ar fi absorbția apei responsabilă de formarea legăturilor de hidrogen în interiorul fibrei, între microfibrile /Matsuo et al., 2012, Špěrová et al. 2012; Zervos, 2010/.

Cinetica chimică studiază viteza și mecanismul reacțiilor chimice. Viteza procesului de degradare poate fi corelată cu modificarea gradului de polimerizare a celulozei în timpul degradării. /Ciglanská, Čeppan. 2012; Feller et al., 1986; Ursescu, 2010; Zervos, Moropoulou, 2005/. Prin aplicarea modelelor cinetice cunoscute este posibilă cuantificarea rolului pe care diverși factori, care influențează viteza reacțiilor de degradare a celulozei, îl pot avea în modificarea cineticilor de degradare, obținându-se informații valoroase privind mecanismele degradării.

Pentru sistemele omogene de reacție, în care toate legăturile dintre unitățile structurale sunt egal disponibile pentru transformare, modelele cinetice de degradare a celulozei pot fi de tipul Ekenstam, Zou sau Emsley.

Pentru descrierea stadiului inițial de degradare, constantele ratei de degradare a probelor (k) pot fi calculate folosind ecuația Ekenstam /Ciglanská, Čeppan, 2012, Ursescu, 2010; Zervos, 2007/:

$$kt = 1/DP_t - 1/DP_0 \quad (3.19)$$

unde:

DP = grad de polimerizare după tratamentul higrtermic;

DP₀ = gradul de polimerizare înainte de tratament;

k = rata constanta de degradare [h⁻¹];

t = timpul de îmbătrânire [h].

Studierea cineticii accelerate de îmbătrânire a celulozei a condus la un model general liniar care descrie modificarea unora dintre proprietățile cele mai importante /Zervos, Moropoulou, 2005/.

În cazul macromoleculor de celuloză de diferite lungimi, unii autori constată o abatere de la liniaritate /Zou et al. 1996/. Într-o primă fază, degradarea este caracterizată de o scădere rapidă a vitezei de reacție, înainte de a ajunge la stabilitate.

Modelul cinetic Zou are în vedere faptul că, diferitelor reacții chimice, consecutive sau simultane li se asociază procese controlate de difuziune. Zou calculează constanta globală a vitezei de degradare însumând contribuțiile constantelor de viteză ale reacțiilor individuale, considerând că metoda lui permite estimarea vitezelor de degradare a celulozei și a „speranței de viață” (t_{life}) în îmbătrânirea naturală a acesteia.

Gradul de polimerizare, în cazul unui sistem format din macromolecule de celuloză de diferite lungimi se calculează conform relației:

$$GP_n(t) = N/i(t) \quad (3.21)$$

în care: N = numărul total de unități anhidro-glucoză existente;

$i(t)$ – numărul total de catene la timpul t.

După un interval de timp (Δt) se scindează m legături, iar relația (3.21) devine:

$$GP_n(t + \Delta t) = N / [i(t) + m(t)] \quad (3.22)$$

$$m = f(t). \quad (3.23)$$

Pentru viteza de modificare a GP_n se obține o ecuație de forma:

$$GP_n(t)/dt \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} [GP_n(t + \Delta t) - GP_n(t)] = -k(t)GP_n^2 \quad (3.24)$$

$$k(t) \equiv \lim_{\Delta t \rightarrow 0} [m(t) / N\Delta t], \Delta t \rightarrow 0 \quad (3.25)$$

După integrare, ecuația (3.24) devine:

$$d/dt \{ [1/GP_n(t)] - [1/GP_n(0)] \} = k(t) \quad (3.26)$$

Gradientul curbei $1/GP_n(t) - GP_n(0)$ este o funcție de timp și reprezintă viteza relativă de scindare a legăturilor intracatenare.

Pentru $k(t)$ = constantă, ecuația (3.26) se reduce la cazul definit de ecuația *Ekenstam* (3.19).

Determinarea gradului mediu de polimerizare a celulozei prin metoda vâscozimetrică

Metoda se referă la caracterizarea sub aspectul vâscozității dinamice, a soluțiilor diluate de celuloză în cupru-etilendiamină și la calculul gradului mediu de polimerizare al acestora utilizând valorile vâscozității.

Gradul de polimerizare (GP) poate fi un indicator al procesului de degradare al celulozei, degradarea fiind de obicei caracterizată prin scăderea gradului de polimerizare, dacă avem în vedere mecanismele de degradare ale polimerului /Area, Cheradam, 2011; Špěrová et al. 2012; Ursescu, 2010/.

Evoluția GP, determinat prin metoda vâscozimetrică, pentru probele de *bumbac*, în și *câneapă* supuse tratamentului higrotermic este redată în figura 3.27.

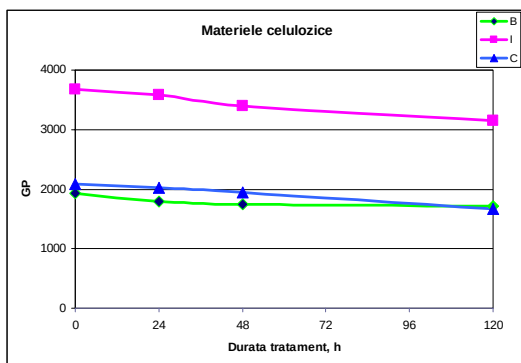


Figura 3.27. Variația GP pentru materialele celulozice tratate higrotermic

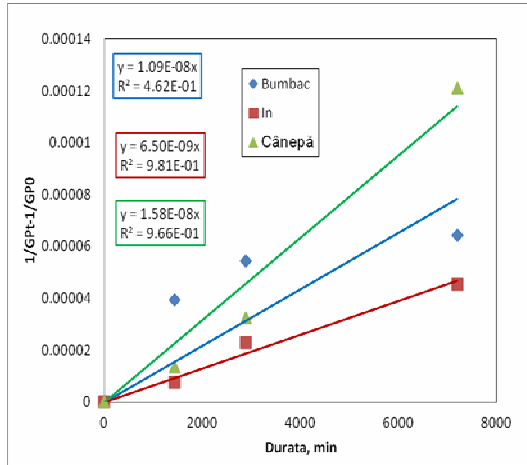


Figura 3.28. Cinetica degradării celulozei după ecuația Ekenstam

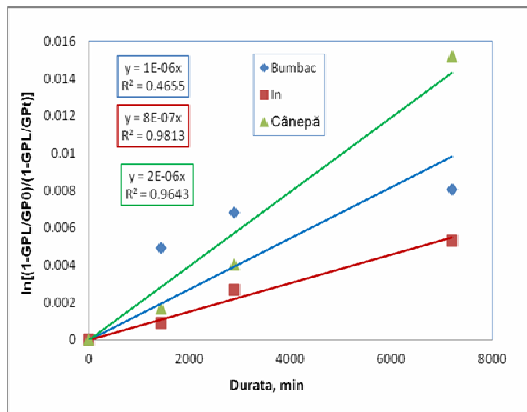


Figura 3.29. Cinetica degradării celulozei după ecuația Zou

Tabelul 3.16. Valorile constantelor de viteză calculate pe baza modelelor cinetice propuse

Proba	k^*, min^{-1}	$k_h^{**}, \text{min}^{-1}$
Bumbac	$1,186 \times 10^{-8}$; $r^2 = 0,46$	$1,488 \times 10^{-6}$; $r^2 = 0,46$
In	$3,448 \times 10^{-9}$; $r^2 = 0,98$	$4,0315 \times 10^{-7}$; $r^2 = 0,98$
Căneapă	$7,0 \times 10^{-9}$; $r^2 = 0,96$	$8,774 \times 10^{-7}$; $r^2 = 0,96$

* ecuația Ekenstam: $1/GP_t - 1/GP_0 = kt$ ** ecuația Zou: $\ln[(1-GPL/GP_0)/(1-GPL/GP_t)] = k_h t$

Din analiza datelor cinetice și a curbelor de evoluție a GP al celulozelor din cele trei materiale studiate se remarcă faptul că materialele textile din *in* și *căneapă* supuse tratamentului higrotermic respectă cele două modele cinetice propuse (Ekenstam și Zou) care descriu degradarea celulozei la îmbătrânire. În schimb, materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic au o comportare diferită față de celelalte două materiale din *in* și *căneapă*.

3.1.4. Modificări fizico-mecanice sub influența factorilor exogeni

3.1.4.1. Evaluarea proprietăților fizico-mecanice

Evaluarea efectelor tratamentului higrotermic asupra materialelor textile din *bumbac*, în și *cânepă* s-a realizat prin determinarea proprietăților fizico-mecanice cu ajutorul unui dinamometru Tinius OLSEN H5KT în condițiile impuse de standardul ISO 2062. Rezultatele analizelor fizico-mecanice pentru firele din 100% *bumbac*, 100% *in* și 100% *cânepă* extrase din materiale de referință și tratate higrotermic sunt prezentate în figurile 3.30-3.35.

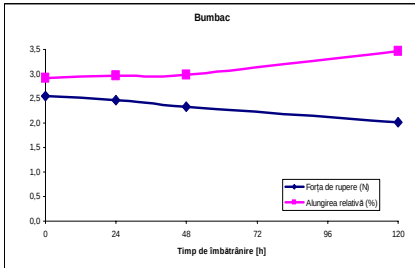


Figura 3.30. Variația forței de rupere și alungirii relative a firelor de *bumbac* în funcție de durata tratamentului

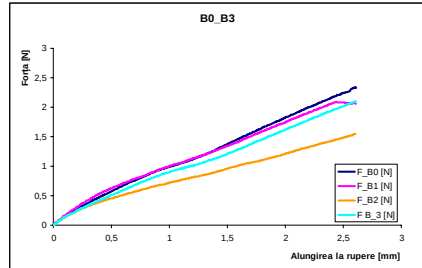


Figura 3.31. Curbele efort – alungire pentru materialele textile din *bumbac*: inițial (B0) și tratate higrotermic (B1 – 24 h, B2 – 48 h, B3 – 120 h)

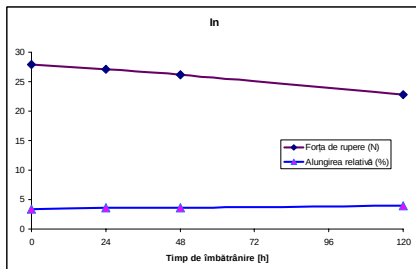


Figura 3.32. Variația forței de rupere și alungirii relative a firelor de *in* în funcție de durata tratamentului

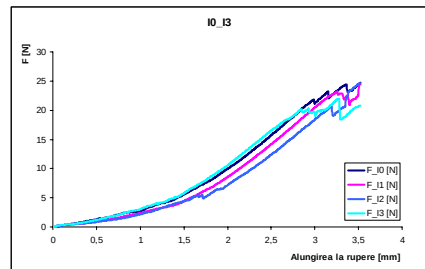


Figura 3.33. Curbele efort – alungire pentru materialele textile din *in*: inițial (I0) și tratate higrotermic (I1 – 24 h, I2 – 48 h, I3 – 120 h)

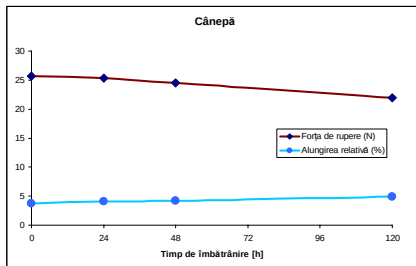


Figura 3.34. Variația forței de rupere și alungirii relative a firelor de *cânepă* în funcție de durata tratamentului

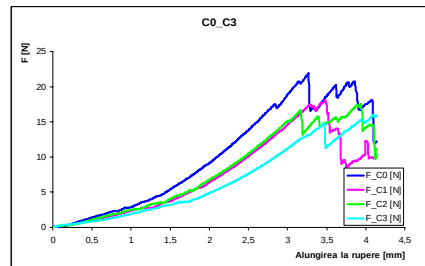


Figura 3.35. Curbele efort – alungire pentru materialele textile din *cânepă*: inițial (C0) și tratate higrotermic (C1 – 24 h, C2 – 48 h, C3 – 120 h)

Analizele comparative relevă faptul că toate firele supuse la tracțiune axială (longitudinală) după procedeul îmbătrânirii higrotermice au pierdut din rezistența inițială. Astfel, în cazul materialelor textile din *bumbac*, după 120 ore de tratament higrotermic forța de rupere se reduce cu circa 20%, pentru materialele textile din *in* reducerea este de aproximativ 17,5% iar pentru probele din materiale textile din *câneapă* este de 15%. Cea mai mare rezistență o au materiale textile din *in* și *câneapă* înregistrând valori de aproape circa 10 ori mai mari decât pentru materialele textile din *bumbac*. În ceea ce privește alungirea relativă, pentru toate materialele studiate, valorile înregistrate se înscriu în limitele 3-4,8%, cu diferențieri în funcție de tipul de material: *bumbacul* – 2,9 (B0) – 3,47 (B3), *inul* – 3,32 (I0) – 3,94 (I3); *cânepa* 3,77 (C0) – 4,88 (C3).

3.1.4.2. Analiza ANOVA

3.1.4.1.A. Prima etapă de prelucrare a datelor experimentale

În prima etapă a fost aplicată o analiză într-o direcție a varianței (ANOVA). Analiza dispersională sau analiza de varianță este folosită pentru a examina relația dintre o variabilă numerică răspuns (o proprietate de tracțiune) și un factor de influență (tratamentul higrotermic). Pentru fiecare tip de fibre analizate și pentru fiecare proprietate de tracțiune, am testat următoarea ipoteza nulă (H_0), comparativ cu o ipoteză alternativă (H_1):

H_0 : mijloacele populației sunt egale (de exemplu, tratamentul de îmbătrânire nu are un efect semnificativ asupra variabilei)

H_1 : mijloacele populației nu sunt egale (de exemplu, tratamentul de îmbătrânire are un efect semnificativ asupra variabilei)

S-au considerat patru niveluri ale factorului ($q = 4$), codificate V_0 (o țesătură etalon), V_1 , V_2 și V_3 (timp de 24 h – V_1 , 48 h – V_2 și 120 de h – V_3). Astfel, în etapa preliminară au fost prelucrate 40 x 3 tipuri de fibre x 2 proprietăți de tracțiune = 240 de date experimentale.

Pentru procedura ANOVA am calculat trei valori necesare pentru testul Fisher pentru fiecare sursă de variație: suma pătratelor (SS), grade de libertate (DF) și medie de pătrate (SM). Valoarea calculată (FC) a fost apoi comparată cu o valoare nominală Fisher (F), citită la 0.95 probabilitate și grade de libertate 3 și 36. În cazul în care valoarea $FC > F$, H_0 a fost respinsă și H_1 a fost acceptată cu probabilitate de 0,95 /Cojocaru, 1986/.

Ipoteza H_1 a fost acceptată cu 0,95 probabilitate în toate cazurile. Valorile calculate pentru V_0 , V_1 , V_2 și V_3 nu sunt egale. În concluzie, proprietăți de tracțiune (de exemplu, forța de rupere și alungirea relativă) pentru toate firele celulozice sunt influențate de tratamentul de îmbătrânire.

3.1.4.1.B. A doua etapă de prelucrare a datelor experimentale

În a doua etapă a experimentului, s-a comparat pierderea de rezistență și creșterea alungirii a firelor celulozice extrase din țesături cu materialele textile standard neîmbătrânite (V_0).

Tabelul 3.26. rezumă valorile medii pentru forța de rupere (N) și alungirea relativă (%) pentru cele trei tipuri de fibre celulozice.

Tabelul 3.26. Valorile medii pentru forța de rupere (N) și alungirea relativă (%)

		V_0	V_1	V_2	V_3
Forța de rupere, N	<i>Bumbac</i>	2.551	2.461	2.334	2.011
	<i>In</i>	27.960	27.081	26.215	22.812
	<i>Câneapă</i>	25.712	25.304	24.548	21.895
Alungirea relativă, %	<i>Bumbac</i>	2.917	2.967	2.985	3.470
	<i>In</i>	3.324	3.568	3.629	3.940
	<i>Câneapă</i>	3.773	4.079	4.165	4.881

Tabelul 3.27. prezintă valorile calculate pentru pierderea rezistenței (%) și pentru creșterea alungirii (%), luând în considerare firele standard din fiecare categorie. Compararea proprietăților la tracțiune ale firelor celulozice este prezentată în figurele 3.30. și 3.31.

Tabelul 3.27. Evoluția proprietăților mecanice pentru firele îmbătrânite

		V_0	V_1	V_2	V_3
Pierderea de rezistență, %	Bumbac	-	3.53	8.51	21.17
	In	-	3.14	6.24	18.41
	Câneapă	-	1.59	4.53	14.85
Creșterea alungirii, %	Bumbac	-	1.69	2.32	18.96
	In	-	7.35	9.16	18.53
	Câneapă	-	8.11	10.40	29.37

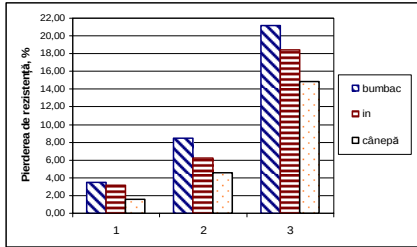


Figura 3.30. Comparație între fire celulozice privind pierderea rezistenței, %.

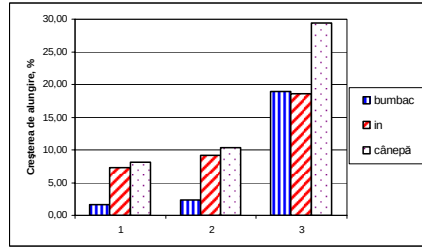


Figura 3.31. Compararea firelor celulozice privind creșterea de alungire, %.

3.1.5. Modificări cromatice sub influența factorilor exogeni

Prezența diferitelor grupări cromofore, formate pe textile sub influența îmbătrânirii higrotermice a impus aprecierea obiectivă a modificărilor cromatice prin măsurarea reflexiei radiațiilor din spectrul vizibil (400-700 nm).

3.1.5.A. Evaluarea modificărilor cromatice pentru probele de bumbac

Pentru probele de bumbac, valorile obținute pentru parametrii diferență de culoare ΔE^* , indice de alb W și indice de galben sunt sintetizate în tabelul 3.28.

Tabelul 3.28. Diferență de culoare ΔE^* , indice de alb și indice de galben pentru probele de bumbac

Proba	ΔE^*	L	b	Indice de alb	X	Y	Z	Indice de galben
B0	0.00	81.91	8.58	56.18	63.39	67.10	67.37	7.49
B1	0.35	83.07	10.75	50.82	64.81	69.00	66.40	11.57
B2	1.62	82.17	9.75	52.90	63.40	67.51	66.19	9.48
B3	0.81	81.44	12.06	45.26	62.37	66.33	61.74	15.35

Evoluția indicelui de alb, indicelui de galben și a diferenței de culoare în funcție de durata de îmbătrânirii este ilustrată în figurile 3.33 și 3.34.

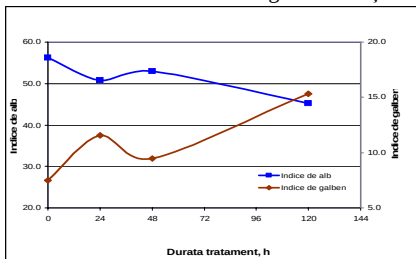
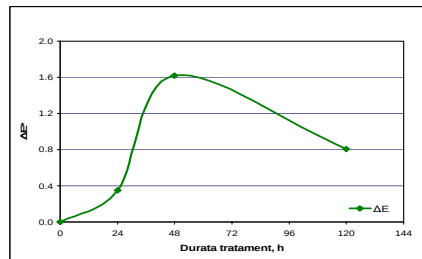


Figura 3.33. Modificarea indicelui de alb și a indicelui de galben pentru probele de bumbac pe durata tratamentului higrotermic

Figura 3.34. Evoluția diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de bumbac pe durata tratamentului higrotermic

3.1.5.B. Evaluarea modificărilor cromatice pentru probele de in

Pentru probele de in, valorile obținute pentru parametrii diferență de culoare ΔE^* , indice de alb W, și indice de galben sunt sintetizate în tabelul 3.29.

Tabelul 3.29. Diferență de culoare ΔE^* , indice de alb și indice de galben pentru probele de in

Proba	ΔE^*	L	b	Indice de alb	X	Y	Z	Indice de galben
I0	2.14	29.69	6.40	10.51	8.67	8.82	7.21	33.97
I1	0.76	30.08	6.11	11.74	8.91	9.05	7.58	31.85
I2	2.14	30.73	6.12	12.38	9.48	9.45	7.98	33.43
I3	2.08	28.91	7.24	7.20	8.17	8.36	6.34	39.99

Evoluția indicelui de alb, indicelui de galben și a diferenței de culoare în funcție de durata îmbătrânirii este ilustrată în figurile 3.35 și 3.36.

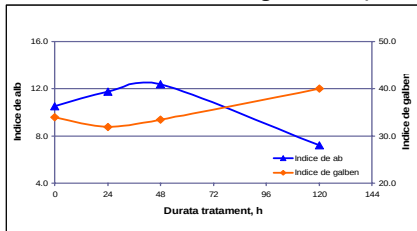


Figura 3.35. Modificarea indicelui de alb și a indicelui de galben pentru probele de in pe durata tratamentului

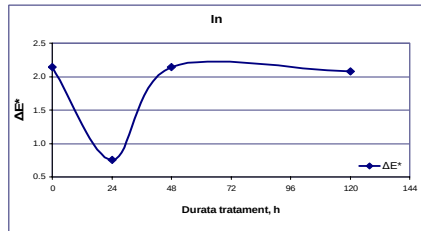


Figura 3.36. Evoluția diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de in pe durata tratamentului higrotermic

3.1.5.C. Evaluarea modificărilor cromatice pentru probele de câneapă

Pentru probele de câneapă, valorile obținute pentru parametrii indice de alb, diferență de culoare ΔE^* , și indice de galben sunt sintetizate în tabelul 3.29.

Tabelul 3.30. Diferență de culoare ΔE^* , indice de alb și indice de galben pentru probele de câneapă

Proba	ΔE^*	L	b	Indice de alb	X	Y	Z	Indice de galben
C0	0.00	56.86	11.07	23.66	30.43	32.33	27.56	24.45
C1	1.82	56.72	10.16	26.25	30.61	32.17	28.26	22.79
C2	3.77	55.26	9.03	28.18	29.29	30.54	27.64	20.73
C3	3.30	54.59	11.42	20.32	28.63	29.80	24.67	29.85

Evoluția indicelui de alb, indicelui de galben și a diferenței de culoare în funcție de durata îmbătrânirii este ilustrată în figurile 3.37 și 3.38.

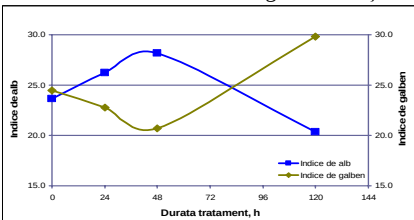


Figura 3.37. Modificarea indicelui de alb și a indicelui de galben pentru probele de câneapă pe durata tratamentului higrotermic

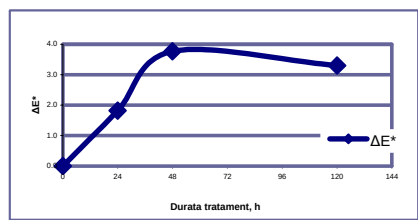


Figura 3.38. Evoluția diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de câneapă pe durata tratamentului higrotermic

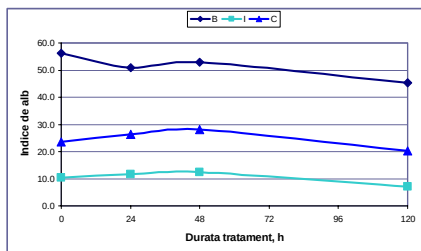


Figura 3.39. Evoluția indicelui de alb pentru probele de **bumbac, in și cânepă** pe durata tratamentului hidrotermic

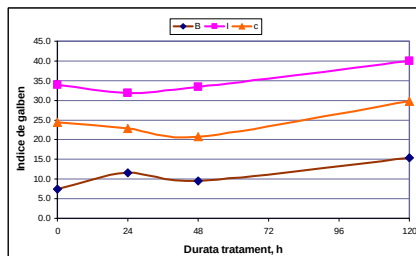


Figura 3.40. Evoluția indicelui de galben pentru probele de **bumbac, in și cânepă** pe durata tratamentului hidrotermic

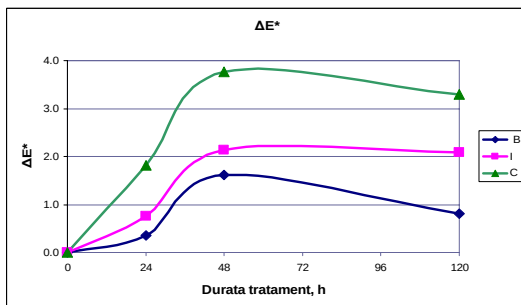


Figura 3.41. Evoluția diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de **bumbac, in și cânepă** pe durata tratamentului hidrotermic

3.2. Influența materialelor de decorare asupra stării de conservare

Firele metalice și paietele (cel mai adesea pe bază de cupru) au fost utilizate în decorarea texturilor etnografice românești, mai ales după prima jumătate a secolului al XIX-lea, ca urmare a liberalizării comerțului. Firul metalic, sub formă de bandă, se înfășura pe un suport din material organic celulozic (hârtie, fir textil) sau proteic (piele, pergament și intestine de animale) /Cauzzi et al., 2006; Járó, 2009, O'Connor, Brook, 2007/. Literatura de specialitate descrie câteva metode de obținere și identificare a firelor metalice /Darrah, 1987, Hacke et al., 2005, Járo, 1984/, Járo et al., 2000; Jaro, 2009/. Paietele, folosite începând cu secolul al XVI-lea, sunt confecționate din mici discuri sectionate din sârmă, aplatizate între cilindri /Guttman, 2002/, prin tăiere din foiță de metal (/Abdel-Kareem, Al-Saad, 2007/ sau dintr-o spirală de sârmă din care s-au tăiat mici discuri aplatizate prin batere. Aceste paiete nu sunt perfect circulare și au o urmă de îmbinare a capetelor în dreptul orificiului de coasere /O'Connor and Brook, 2007/.

Pentru caracterizarea accesoriilor metalice folosite la ornamentarea texturilor etnografice, în scopul identificării componentelor metalice (fire, paiete) și determinarea produșilor de coroziune în vederea stabilirii unei corelații cu starea de conservare s-a realizat investigarea unor piese textile din secolele XIX-XX, bogat ornamentate cu diverse accesorii metalice, aparținând Muzeului Etnografic al Moldovei. Piese studiate acoperă mai multe zone etnografice: Basarabia, Moldova de Nord, Podișul Central Moldovenesc, Vrancea.

3.2.1. Studiu microscopic

Piese au fost studiate inițial prin microscopie optică, utilizând un microscop Olympus SZ60, la diferite mărimi, urmărind descifrarea modalității de realizare a broderiilor decorative și a tehnicii de confecționare a firelor și paietelor metalice.

Toate firele studiate sunt realizate din benzi metalice subțiri înfășurate pe un miez textil (figura 3.44), în mod uzual din bumbac sau, uneori, din lână fină, după cum se menționează și în literatura de specialitate /Jaro, 2009/. Miezul textil, de cele mai multe ori vopsit în culori diferite, în funcție de culoarea firului metalic, poate pune probleme de migrare de culoare cu afectarea suportului celulozic /Olaru et al., 20013a/.

Studiul microscopic a evidențiat prezența unui strat de acoperire auriu sau argintiu, cu dublu rol, decorativ și de protecție, peste metalul de bază (figura 3.45).



Figura 3.45. Fir metalic auriu și argintiu

Pentru multe piese această peliculă de acoperire este puternic afectată de uzura funcțională, fiind păstrată doar pe mici porțiuni din zone mai puțin expuse.

În ceea ce privește paietele, microscopia a pus în evidență detalii legate de tehnica de realizare, caracteristici ale structurii peliculei de acoperire, cât și aspecte specifice ale proceselor de deteriorare. Referitor la modalitatea de obținere, imaginile microscopice pentru marea majoritate a paietelor sunt sugestive pentru o tehnică de realizare artizanală, similară celei descrise în literatură (figura 3.47).



Figura 3.47. Paiete argintii și aurii

3.2.2. Analize de compoziție pentru accesoriile metalice prin XRF

Studiul compoziției elementelor constitutive ale firelor metalice și paietelor decorative s-a făcut prin metoda fluorescenței de raze X (XRF – X-ray fluorescence) utilizând *in situ* un aparat portabil, tip Innov X Systems Alpha Series. Pentru trasarea spectrelor și analiza semicantitativă s-a folosit softul pentru matrici grele *Analytical mode*, timpul de excitare selectat fiind de 30 secunde.

Firele metalice identificate sunt fire metalice pe bază de cupru, cu diferite pelicule de acoperire:

- fir de cupru, argintat sau alămit
- fir de cupru cu plumb (1-10%), cu impurități de zinc și fier; peliculă de acoperire: argint sau alamă.

Paietele prezintă o varietate mai mare de compoziții: cupru, aliaj de cupru-plumb-fier, aliaj plumb-cupru sau plumb-fier, fier-plumb-zinc, alama cu fier, aliaj de zinc-cupru plumb, iar în pelicula de acoperire s-au determinat argint, alamă, nichel, crom, cupru+nichel, zinc.

Identificarea produșilor de coroziune prin spectrometrie XRF

Prin analiza petelor colorate de pe texturile etnografice s-a identificat o concentrație crescută a unor elemente ca: Fe, Cu, Zn provenind din accesoriile metalice și coloranții folosiți pentru vopsirea firelor textile utilizate la realizarea decorului (Cr), cu rol important în accelerarea proceselor de deteriorare a suportului celulozic, mai ales în cazul unui microclimat impropriu.

Pentru caracterizarea petelor datorate produșilor de coroziune rezultați în urma degradării accesoriilor metalice folosite ca materiale de decorare s-a folosit softul *Soil mode* și s-au obținut elementele caracteristice din zonele analizate.

Exemplificăm datele obținute pentru două piese de port popular din două zone diferite ale Moldovei decorate cu paiete argintii și aurii (tabelul 3.33). Spectrul corespunzător accesoriilor metalice este redat în figura 3.56 (*Analytical mode*), iar spectrele zonelor de țesătură analizate sunt redată în figurile 3.57, 3.58 (*Soil mode*).

Tabelul 3.33. Identificarea produșilor de coroziune prin spectrometrie XRF

Denumire, date, localizare	Zonă analizată	Elemente caracteristice (XRF), ppm%				
		Fe	Cu	Zn	Cr	Mn
<i>Cămașă femească, sec. XIX</i> <i>Crăcișoani – Neamț (3122)</i>	Țesătura cu decor (1)	728	143	276	43	144
	Țesătura fără decor (2)	897	-	147	-	218
	Pată I (3)	5061	-	177	65	-
	Pată II (4)	10712	-	263	74	-
<i>Cămașă femească, sec. XIX</i> <i>Ibănești – Botoșani (2876)</i>	Țesătura (5)	782	-	83	5	129
	Pată I (6)	997	221	293	2215	122
	Țesătura (7)	749	-	105	42	157
	Pată II (8)	890	259	198	1947	164

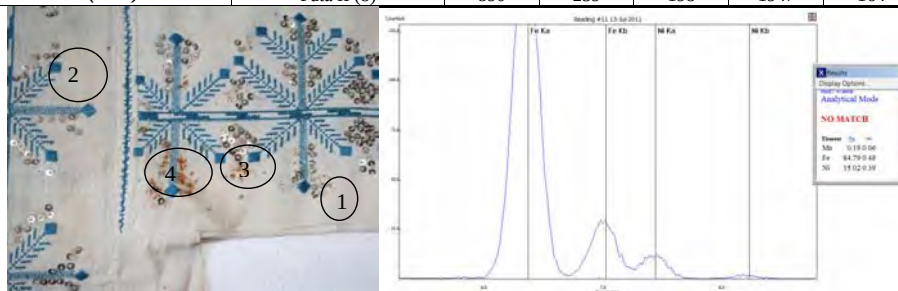


Figura 3.56. Pete de coroziune și spectrul XRF paietă din fier nichelată (3122)

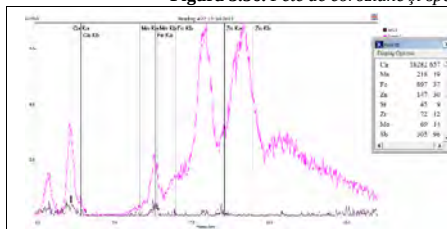


Figura 3.57. Spectrul XRF zona analizată 2(3122)

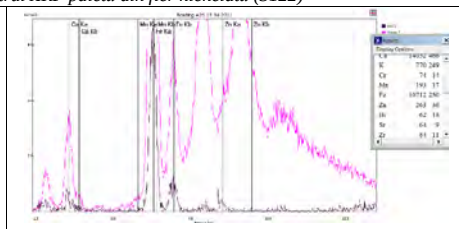


Figura 3.58. Spectrul XRF zona analizată 4(3122)

3.3. CONCLUZII

Deși toate cele trei materiale textile studiate (*bumbac*, *câneță* și *in*) conțin lanțuri macromoleculare de celuloză cu o organizare similară celulozelor I, totuși, în tratamentul higrotermic și tratamentul combinat (higrotermic și UV), au comportări diferite.

Investigațiile prin spectroscopia FTIR-ATR au demonstrat că materialele textile din *bumbac* sunt cele mai puțin afectate de aceste tratamente, pe când materialele textile din *câneță* sunt afectate de tratamentul higrotermic iar cele din *in* de tratamentul combinat higrotermic și UV.

Aceste comportări diferite ale celor trei materiale studiate pot fi explicate prin: organizarea secundară, supramoleculară și cristalină a celulozei, a alternanței zonelor amorfice și cristaline, prezenței golurilor microscopice și submicroscopice în structura fibrelor precum și prin prezența celorlalți componenți chimici principali hemicelulozele și lignina în structura fibrelor textile.

Investigațiile prin difracție cu raze X (XRD) au demonstrat că materialele textile din *bumbac* sunt cele mai puțin afectate de aceste tratamente, pe când materialele textile din *câneță* și *in* sunt afectate atât de tratamentul higrotermic cât și de tratamentul combinat higrotermic și UV.

Aceste comportări diferite ale celor trei materiale studiate pot fi corelate și cu rezultatele obținute prin spectroscopia FTIR și pot fi explicate atât prin organizarea secundară, supramoleculară și cristalină a celulozei, precum și prin formarea unor macroradicali în catenele celulozei care pot induce fie degradări ulterioare atunci când durata tratamentului combinat higrotermic și UV crește la 500 h, fie reticulări în zonele cristaline sau amorfice la durate scurte de tratament inducând o creștere aparentă a cristalinității (vezi comportarea materialelor textile din cânepă). Totodată prezența ligninei poate induce absorbții în zona 200-440 nm ceea ce va crește probabilitatea formării de macroradicali și de inițiere a unui proces de fotooxidare a lanțurilor de celuloză, având drept rezultat creșterea indicelui de galben.

Dacă luăm drept criteriu al stabilității termice temperatura T_{onset} din etapa a II-a la care începe descompunerea termică a materialelor de referință din *bumbac*, în și *cânepă* inițiale notate cu B0, I0, C0, constatăm următoarea serie: $I0 < C0 < B0$. Stabilitatea termică a *bumbacului* este, în general, mai bună decât cea a *cânepii* și *inului* care conțin pe lângă celuloză și lignină și hemiceluloze.

Analiza datelor cinetice și a curbelor de evoluție a GP al celulozelor din cele trei materiale studiate reflectă faptul că materialele textile din *in* și *cânepă* supuse tratamentului higrotermic respectă cele două modele cinetice propuse (Ekenstam și Zou) care descriu degradarea celulozei la îmbătrânire. Materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic au o comportare diferită față de celelalte două materiale din în și *cânepă*.

Efectul tratamentului higrotermic asupra proprietăților la întindere a firelor celulozice din *bumbac*, în și *cânepă* este influențat de tipul de fibre.

După 24 de ore de tratament, țesătura de *bumbac* a fost mai afectată – pierderea rezistenței pentru fire a fost 3.53%, în medie (figura 3.30). Situația a fost aceeași după 48 de ore, atunci când forța de rupere a scăzut cu 8,51%, iar după 120 de ore de tratament, cu 21,17%. În ceea ce privește creșterea în alungire, țesătura de *bumbac* a fost foarte deteriorată după 120 de ore de tratament (V3), atunci când acest parametru a ajuns la 18,96%.

Firele de *in* au o schimbare medie în timpul procesului de îmbătrânire. Pierderea lor de rezistență este între *bumbac* și *cânepă* pentru toate variantele (V1, V2 și V3). Valoarea maximă înregistrată este de 18,41% după 120 ore de tratament. Alungirea acestora a crescut treptat și a rămas pe ultimul loc, la V3 (18,53%), mai mică decât la *bumbac* și *cânepă*.

Firele de *cânepă* au fost mai groase decât firele de *bumbac* și firele de *in*. De asemenea, țesătura avut cea mai mare grosime dintre toate cele trei probe și a avut o densitate mai mare, atât în direcțiile urzeală și bătătură. Acestea pot explica schimbările observate în firele de *cânepă* în timpul procesului de îmbătrânire (figura 3.31). Alungirea a crescut datorită absorbției umidității de către fibrele de *cânepă*, atingând cea mai mare valoare 29,37% la V3.

Formarea compuşilor cromofori sub influența temperaturii determină modificarea caracteristicilor optice. Îmbătrânirea termică determină uşoare diferențieri, proporționale cu durata tratamentului termic și cu lungimea de undă a radiației din spectrul vizibil.

Analizele de compoziție au evidențiat anumite caracteristici în realizarea texturilor etnografice cu accesorii metalice. Referitor la firul metalic utilizat în broderia decorativă, se constată că în perioada de sfârșit de secol XIX – început de secol XX predomină firele de cupru argintat sau alămit, pentru a obține varietatea de culori dorită. Această constatare este valabilă pentru Basarabia, zona etnografică Vrancea, Moldova de Nord și Podișul Central Moldovenesc.

Alt tip de aliaje utilizat în confecționarea firelor metalice decorative este cuprul cu plumb, în concentrații variind de la 1 la 10%, cu impurități de fier și zinc. În ceea ce privește pelicula de acoperire, pentru firele aurii se utiliza metalul ca atare sau alămit, în timp ce pentru firele argintii s-a folosit, în mod curent, argintul.

Firele metalice și paietele de secol XIX – început de secol XX sunt preferențial argintate. Pe parcursul secolului XX s-a constatat o folosire mai frecventă a unor metale mai puțin nobile: alamă, nichel, zinc. Informațiile obținute pot oferi o metodă de încadrare în timp a pieselor nedatate.

Spectrometria XRF este o metodă care permite determinarea rapidă și nedistructivă a componenței accesoriilor metalice.

Capitolul 4. EFECTELE EXPUNERII LA RADIAȚII GAMMA ASUPRA PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR CELULOZICE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute în urma analizelor efectuate pentru evaluarea modificărilor induse de tratamentul higrotermic și de expunere la radiații ionizante (radiații gamma) asupra proprietățile materialelor celulozice testate. Au fost utilizate următoarele metode indicate de studii de specialitate: spectroscopie ATR-FTIR, difracție cu raze X (XRD), analiză termică diferențială (TG/DTG), măsurători colorimetrice și determinarea proprietăților fizico-mecanice /Baccaro et al., 2013; Khan et al., 2006; Saha, 2000; Takacs et al., 1999; van der Sluijs et al., 2013/.

Materialele textile din *bumbac*, *cânepă* și *in* de referință și tratate higrotermic au fost iradiate la Centrul de Iradiere Tehnologice IRASM, Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei” (IFIN-HH) de pe platforma Măgurele, folosind un iradiator industrial gamma model SVST Co 60/B, dozele de iradiere în aer fiind de 5, 10, 15 și 25 kGy. Probele iradiate cu radiații gamma sunt constituite din materiale celulozice de referință din *bumbac*, *in* și *cânepă*: inițiale (B0, I0, C0) și tratate higrotermic 120 h (B3, I3, C3). Probele rezultate au fost notate astfel: B0_5, B0_10, B0_15, B0_25, B3_5, B3_10, B3_15, B3_25, I0_5, I0_10, I0_15, I0_25, I3_5, I3_10, I3_15, I3_25 și C0_5, C0_10, C0_15, C0_25, C3_5, C3_10, C3_15, C3_25 în funcție de timpii de îmbătrânire și dozele de iradiere.

4.1. Influența dozei de iradiere asupra caracteristicilor structurale

4.1.1. Evaluarea proceselor de degradare a celulozelor prin spectroscopie FTIR

Evaluarea proceselor de degradare a celulozelor din materialele studiate s-a realizat prin înregistrarea spectrelor FTIR înainte și după tratament higrotermic și iradiere. Gradul de organizare structurală a fost evaluat prin *indicele de cristalinitate* (TCI), *gradul de ordonare laterală* (LOI) și *intensitatea legăturilor de hidrogen* (HBI), valorile fiind obținute cu ajutorul relațiilor:

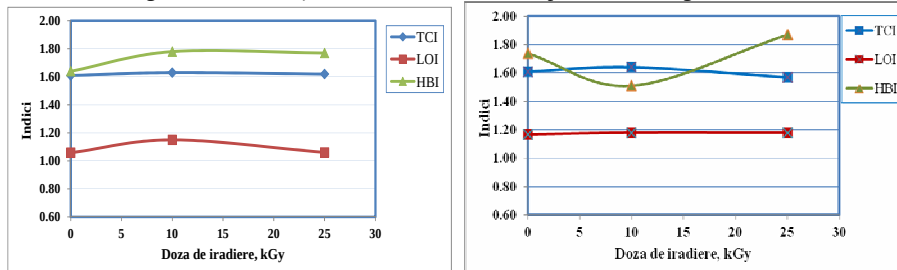
$$TCI = A_{1372}/A_{2900}; LOI = A_{1420}/A_{896}; HBI = A_{3308}/A_{1330}$$

unde: A_{1420} , A_{1376} , A_{2900} , A_{896} , A_{3308} , A_{1336} sunt absorbanțele caracteristice benzilor de la 1420, 1372, 2900, 3308, 1330 și 896 cm^{-1} .

Deși probele de materiale textile din *bumbac* netratate au fost supuse unui proces de iradiere cu doze diferite, alura spectrală a benzilor de absorbție în IR, nu prezintă deosebiri esențiale, benzile de absorbție situându-se în regiunile specifice de frecvență caracteristice celulozei. Diferențele care apar privesc intensitatea și profilul benzilor cu deplasări nesemnificative ale benzilor caracteristice.

Din analiza spectrelor IR înregistrate pentru materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic (temperatura 40°C și umiditate 60%) și apoi iradierii cu doze de 10 și respectiv 25 kGy, se remarcă faptul că factorii de microclimat considerați nu afectează structura moleculară a lanțului celulozic, lucru dovedit prin poziția benzilor caracteristice ale grupelor funcționale. Totodată, nu se înregistrează deosebiri importante în alura curbelor spectrale nici la creșterea dozei de iradiere la 25 kGy.

Evoluțiile indicilor calculați din spectrele IR ale materialelor textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic în funcție de doza de iradiere sunt prezentate în figura 4.3.



a) proba de referință B0
b) proba tratată higrotermic 120 h (B3)
Figura 4.3. Evoluțiile principalelor indici spectrali ai probelor de *bumbac* în funcție de doza de iradiere

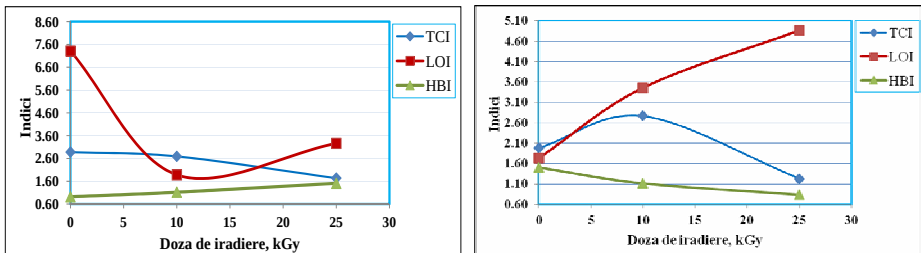
În cazul materialelor textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic și iradiate, din evoluția indicelui de cristalinitate (TCI) și a gradului de ordonare laterală (LOI) se remarcă faptul că, odată cu creșterea dozei de iradiere ambii indici ating un maxim la o iradiere de 10 kGy, după care scad atât pentru proba de referință (B0) cât și pentru proba tratată higrotermic 120 h (B3). Acest lucru denotă o destructurare a arhitecturii secundare și terțiare a celulozei odată cu creșterea dozei de iradiere peste 10 kGy, fără a afecta organizarea cristalină.

Dacă se compară rezultatele obținute la iradierea materialelor textile din *bumbac* cu cele obținute la tratamentul combinat higrotermic și expunere la UV, se remarcă o degradare puternică a structurii secundare, terțiare și cristaline a celulozei la expunerea prelungită la UV de 500 h., fără implicații majore în degradarea materialelor celulozice.

În cazul materialelor textile din *câneapă*, prin analiza spectrelor IR (figurile 4.4 și 4.5) se înregistrează modificări importante în intensitatea benzilor de absorbție în IR, atunci când se aplică o doză de iradiere de 10 și 25 kGy. Astfel, intensitatea benzii de la 1416 cm^{-1} , caracteristică grupelor OH implicate în legăturile H din zonele cristaline scade de cca. 3 ori, cu deplasarea spre 1427 cm^{-1} , odată cu iradierea probei cu o doză de 10 kGy.

Aceste modificări rezidă în scăderea puternică a gradului de ordonare LOI pentru proba de referință (C0) de la 7,3 la 1,88 și a indicelui total de cristalinitate TCI de la 2,88 la 1,74 odată cu realizarea unui tratament de iradiere la o doză de iradiere de 10 kGy. La continuarea tratamentului cu o doză de 25 kGy se înregistrează o ameliorare a gradului de ordonare laterală LOI și o continuare a reducerii gradului total de cristalinitate TCI (figura 4.6 a). Intensitatea legăturilor H (HBI) înregistrează o creștere pe întreg intervalul de doze de iradiere.

Dimpotrivă, pentru materialele textile din *câneapă*, deja tratate higrotermic (C3) și apoi iradiate (C3_10, C3_25), ordonarea laterală LOI crește pentru ambele doze de iradiere utilizate iar gradul de cristalinitate total TCI înregistrează un maxim la o doză de iradiere de 10 kGy după care scade până la 1.23 (figura 4.6 b). Intensitatea legăturilor H (HBI) înregistrează o scădere a valorilor pe întreg intervalul de doze de iradiere, contrar situației întâlnite la materialele textile de referință din *câneapă*.



a) proba de referință C0
b) proba tratată higrotermic 120 h (C3)
Figura 4.6. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *câneapă* în funcție de doza de iradiere

Comportamentul diferit al materialelor textile din *câneapă* în raport cu cele din *bumbac* poate fi explicat prin organizarea structurală diferită al fibrelor textile din perspectiva organizării supramoleculare a componenților chimici principali precum și a alternanței zonelor amorfă și cristaline din structura cristalină a celulozei.

Mai mult, atât pentru materialele textile din *bumbac* cât și pentru cele din *câneapă* tratate higrotermic se înregistrează comportări similare, ceea ce demonstrează faptul că prin tratamentul higrotermic aplicat crește accesibilitatea structurală a celulozei și numărul centrilor activi disponibili formării de rețele H. Prin iradierea acestor materiale ordonarea laterală crește în ambele cazuri, fapt explicabil prin deschiderea zonelor amorfă către accesul reacțanților în structura celulozei.

În cazul materialelor textile din *in* de referință (I0) sau tratate higrotermic (I3) supuse acelorași tratamente de iradiere cu dozele de 10 și 25 kGy, alura spectrală a benzilor de absorbție IR nu prezintă deosebiri esențiale, benzile de absorbție situându-se în regiunile specifice de frecvență

caracteristică celulozei. Diferențele care apar privesc intensitatea și profilul benzilor, cu deplasări nesemnificative ale benzilor caracteristice și cu modificări mai puțin importante ale intensităților. Astfel, dacă în cazul materialelor textile din *câneapă* intensitatea de la 1427 cm^{-1} , caracteristică grupării $\text{-CH}_2\text{-OH}$ din zonele cristaline, scade puternic pe parcursul tratamentului, în cazul materialelor textile din *in* această intensitate rămâne practic constantă pentru ambele probe iradiate (figura 4.7). Aceste modificări ale intensităților benzilor specifice zonelor cristaline sunt reflectate în evoluția gradelor de organizare laterală (LOI).

Iradieră materialelor textile din *in* determină o creșterea a indicelui de cristalinitate total (TCI) până la o doză de 10 kGy după care scade, odată cu scăderea intensității legăturilor H (HBI) (figurile 4.9 a și b). În același timp, gradul de ordonare laterală (LOI) crește pentru ambele tipuri de materiale textile din *in*, de referință (I0) și tratate higrotermic (I3) pentru ambele doze de iradiere. Aceste evoluții ale indicilor spectrali demonstrează că o doză de iradiere de până la 10 kGy are un efect favorabil reorganizării legăturilor H, dar la mărirea dozei de iradiere la 25 kGy structura cristalină este afectată. Aceste organizări și reorganizări structurale au loc doar la nivelul organizării secundare și supramoleculare fără o modificare esențială a structurii moleculare a celulozei, fără apariția de noi grupe funcționale.

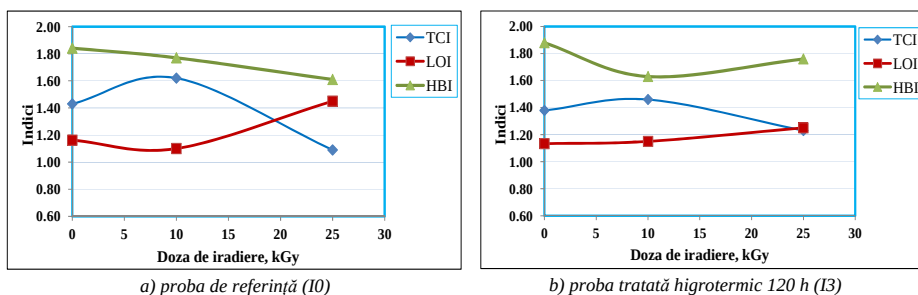


Figura 4.9. Evoluția principalilor indici spectrali ai probelor de *in* în funcție de doza de iradiere

4.1.2. Evaluarea proceselor de degradare a celulozei prin XRD

În vederea evaluării reactivității și accesibilității materialelor textile supuse iradierii s-a apelat la tehnica difracției cu raze X (XRD). Cunoașterea gradului de cristalinitate prezintă un interes deosebit în explicarea proceselor care au loc pe parcursul iradierii acestor materiale celulozice, dat fiind faptul că raportul cristalin/amorf influențează comportarea celulozei într-o reacție chimică (reactivitatea ei), precum și proprietățile fizico-chimice caracteristice. În aprecierea cantitativă a conținutului de material cristalin dintr-un material celulozic s-au propus mai multe metode și de aceea în practica experimentală se impune specificarea metodei utilizate, întrucât fiecare duce la rezultate particulare.

Difractogramele materialelor celulozice de referință (B0, C0, I0) precum și cele tratate higrotermic și iradiate (B3, B3_25, C3, C3_25, I3, I3_25) au fost înregistrate cu ajutorul unui difractometru Bruker D8 Advance echipat cu detector de scintilație NaI și o sursă de radiație $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) în intervalul 2θ de $5\text{--}40^\circ$ la o viteză de scanare de 2 grade/min .

Modificările de cristalinitate evidențiate în difractogramele materialelor celulozice din *bumbac* înregistrate pe durata tratamentului higrotermic (temperatură 40°C , umiditate 60%) și iradiate sunt prezentate în figura 4.10.

Valorile rapoartelor de cristalinitate calculate cu ajutorul relațiilor 3.4 și 3.5 (capitolul 3) pentru probele de *bumbac* de referință (B0), tratate higrotermic timp de 120 h (B3) și expuse la radiații gamma cu doze de 25 kGy (B0_25 și B3_25) sunt prezentate în tabelul 4.1.

Pentru a putea caracteriza mai bine modificările ce apar la tratamentul higrotermic și expunere la

radiații gamma, s-au calculat suplimentar, contribuțiile fiecărui plan cristalografic la indicele de cristalinitate, precum și dimensiunile cristalelor în cele trei planuri cristalografice (101), (10 $\bar{1}$) și (002) ale celulozelor (tabelul 4.2)

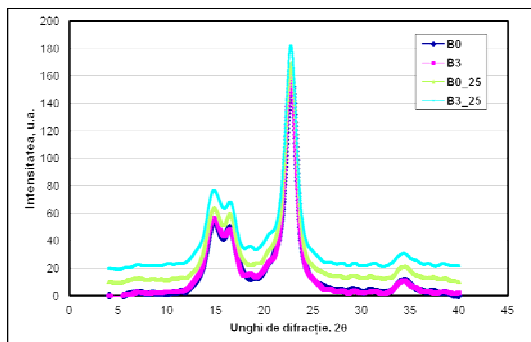


Figura 4.10. Difractogramele XRD înregistrate pe durata tratamentului higrotermic și iradiere pentru probele textile din *bumbac*: B0–inițial, B3–după tratament higrotermic (120 h), B0_25 – proba de referință iradiată cu o doză de 25 kGy; B3_25 – după tratament higrotermic și iradiată cu o doză de 25 kGy

Tabelul 4.1. Variația cristalinității celulozei din probele de *bumbac* în timpul tratamentului higrotermic și expunerii la radiații gamma

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Inițial (B0)	120 h (B3)	25 kGy (B0_25)	120 h, 25 kGy (B3_25)
Higrotermic	72,58 / 91,69*	68,57 / 90,26*	-	-
Expunere la radiații gamma	-	-	72,75 / 91,78*	68,88 / 90,68*

) – valori calculate prin metoda Segal

Tabelul 4.2. Parametri cristalini ai celulozei din materialele textile de *bumbac*

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(10\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(10\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{10\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrotermic							
B0 – inițial	16,14	9,71	41,68	1,66	4,78	6,28	6,62
B3 – 120 h	15,01	9,16	39,88	1,64	4,63	6,19	6,72
Iradiație cu raze gamma (25 kGy)							
B0_25	13,85	9,90	42,68	1,40	4,89	6,28	6,62
B3_25	15,26	7,89	40,83	1,93	4,45	7,43	6,72

Din analiza valorilor obținute pentru probelor textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic se remarcă o scădere a raportului de cristalinitate de la 72,6 % la 68,6 % pentru o durată de 120 h. În schimb, iradierea cu radiații gamma la o doză de 25 kGy nu produce nici o modificare a raportului de cristalinitate nici pentru proba inițială, nici pentru proba tratată higrotermic. În ceea ce privește dimensiunile cristalelor, se remarcă o variație nesemnificativă în toate planurile cristalografice considerate (101, 10 $\bar{1}$, 002), excepție fiind dimensiunea microfibrilelor în planul 10 $\bar{1}$ la proba B3_25. Comparativ cu procesul de iradiere care nu provoacă modificări importante în structura cristalină a celulozei, expunerea prelungită la lumina UV a materialelor textile din *bumbac* (500 h) provoacă o degradare puternică a organizării cristaline a celulozei cu reducerea gradului de cristalinitate (48,7%) și modificarea dimensiunilor microfibrilelor (vezi capitolul 3).

În cazul materialelor textile din *câneapă*, valorile indicelui de cristalinitate pentru probele de referință (C0), tratate higrotermic la o durată de 120 h (C3) și iradiate cu o doză de 25 kGy (C0_25, C3_25) sunt prezentate în tabelul 4.3 iar parametrii cristalini ai celulozelor în tabelul 4.4.

Tabelul 4.3. Variația cristalinității celulozei din probele de cânepă în timpul tratamentului higrotermic și expunerii la radiații gamma

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Inițial (C0)	120 h (C3)	25 kGy (C0_25)	120 h, 25 kGy (C3_25)
Higrotermic	64,05 / 85,69 [*]	72,66 / 90,10 [*]	-	-
Expunere la radiații gamma	-	-	71,51 / 90,07 [*]	60,11 / 82,82 [*]

^{*} – valori calculate prin metoda Segal

Tabelul 4.4. Parametri cristalini ai celulozelor din materialele textile de cânepă

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(10\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(10\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{10\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrotermic							
C0 – inițial	10,21	5,82	42,44	1,75	4,74	6,86	4,84
C3 – 120 h	11,39	7,79	48,27	1,46	5,30	5,86	4,74
Iradiație cu raze gamma (25 kGy)							
C0_25	14,16	10,35	43,65	1,37	4,49	5,44	5,42
C3_25	10,35	6,73	38,78	1,54	4,68	6,56	4,84

Spre deosebire de materialele textile din *bumbac* la care tratamentul higrotermic conduce la o scădere a cristalinității a celulozei, la probele din *cânepă* se înregistrează o creștere a cristalinității celulozei de la 64 % la 72,6 %. În schimb, iradierea cu radiații gamma la o doză de 25 kGy conduce la o creștere a raportului de cristalinitate pentru proba de referință de la 64 % (C0) la 71,5 % (C0_25) asemănător efectului tratamentului higrotermic. În cazul probelor textile din *cânepă*, deja tratate higrotermic (C3), expunerea la radiații gamma la o doză de 25 kGy provoacă o scădere a raportului de cristalinitate de la 72 % la 60 %.

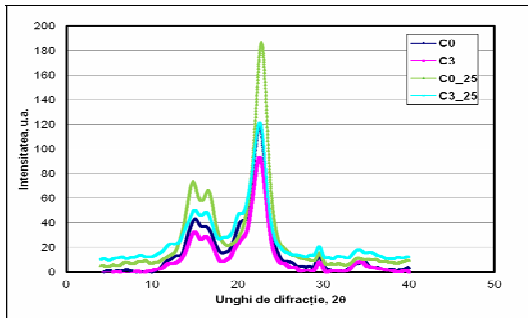


Figura 4.11. Difractograma XRD înregistrată pe durata tratamentului higrotermic și expunere la radiații gamma pentru probe textile din *cânepă*: C0 – inițial, C3 – după tratament higrotermic (120 h), C0_25 – referință iradiată cu o doză de 25 kGy, C3_25 – după tratamentul higrotermic (120 h) și iradiere cu o doză de 25 kGy

Aceste rezultate pot fi puse pe seama reorganizării rețelelor H din interiorul domeniilor cristaline și amorfă, în cazul tratamentului higrotermic și iradiere, când au loc modificări ale dimensiunilor cristalitelor în planurile (101) (vezi D_{101}) și $10\bar{1}$ (vezi $D_{10\bar{1}}$). Și în acest caz, tratamentul combinat higrotermic și UV până la 500 h provoacă o distrucție mult mai puternică a organizării cristaline a celulozei cu efecte de scădere puternică a cristalinității (34,3%) în comparație cu tratamentul higrotermic și expunerea la radiații gamma.

Deși probele de *in* au fost supuse aceluiași tratamente higrotermice și expunere la radiații gamma, raportul de cristalinitate al celulozei din aceste materiale textile scade de la 67,7 % la 54,8% atunci când durată tratamentul este de 120 h și de la 67,7 % la 63,6 % când se aplică iradierea cu o doză de 25 kGy, pentru proba de referință (figura 4.12, tabelul 4.5).

Valorile indicelui de cristalinitate obținute pentru probele de *in* de referință (I0), tratate higrotermic 120 h (I3) și iradiate (I0_25, I3_25) sunt prezentate în tabelul 4.5.

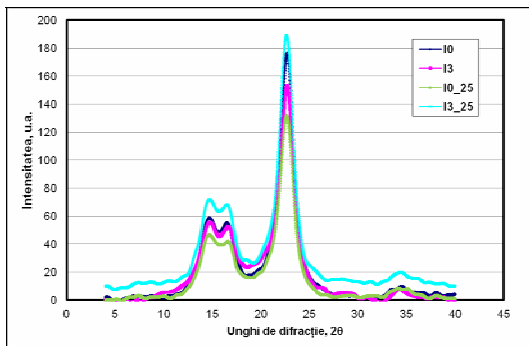
Tabelul 4.5. Variația cristalinității celulozei din probele de în în timpul tratamentului higrotermic și expunerii la radiații gamma

Tratamentul aplicat	Indici de cristalinitate			
	Inițial (I0)	120 h (I3)	25 kGy (I0_25)	25 kGy 120 h (I3_25)
Higrotermic	67,74 / 89,01*	54,83 / 82,55*	-	-
Expunere la radiații gamma	-	-	63,64 / 86,68*	69,70 / 89,93*

*) – valori calculate prin metoda Segal

În ceea ce privește evoluția parametrilor cristalini ai celulozelor din materialele textile din în (tabelul 4.6), se remarcă faptul că tratamentul higrotermic nu modifică esențial dimensiunile cristalitelor în toate cele trei planuri cristalografice (101), (101̄) și (002).

Iradieră materialelor textile din în cu doze de 25 kGy produce modificări ale dimensiunilor cristalitelor doar în planul (101̄), similar cu situația întâlnită la materialele textile din *bumbac*.

**Figura 4.12.** Difractograme XRD înregistrate pe durata tratamentului higrotermic și expunere la radiații gamma pentru probele textile din în: I0 – inițial, I3 – după tratament higrotermic (120 h), I0_25 – proba de referință iradiată cu o doză de 25 kGy, I3_25 – după tratamentul higrotermic (120 h) și iradiere cu o doză de 25 kGy**Tabelul 4.6.** Parametri cristalini ai celulozelor din materialele textile de în

Proba	$\alpha(101)$	$\alpha(101\bar{1})$	$\alpha(002)$	$\alpha(101)/\alpha(101\bar{1})$	D_{101} , nm	$D_{101\bar{1}}$, nm	D_{002} , nm
Tratament higrotermic							
I0 – inițial	12,39	9,30	41,63	1,33	4,59	5,51	5,77
I3 – 120 h	11,88	8,47	35,75	1,40	4,41	5,31	5,92
Iradieră cu raze gamma (25 kGy)							
I0_25	12,93	7,56	38,52	1,71	4,12	6,46	5,70
I3_25	13,94	10,86	42,60	1,28	4,49	5,25	5,63

4.2. Stabilitatea termică a materialelor celulozice tratate higrotermic și iradiate

S-a efectuat un studiu privind stabilitatea termică a unor materialelor celulozice supuse unui tratament de iradiere cu radiații gamma. În acest sens, s-a utilizat analiza termogravimetrică, înregistrându-se curbele termogravimetrice (TG), termogravimetrice derivate (DTG) și termice diferențiale (DTA) în atmosferă inertă (N_2) și oxidativă (aer) utilizând un derivatograf Mettler Toledo. Curbele TG, DTG și DTA s-au înregistrat în azot și aer, cu un debit de 20 ml/min, cu viteză de încălzire $10^\circ C/min$, în intervalul de temperatură $25-600^\circ C$. Masa probelor supuse degradării termice a fost cuprinsă între 2 și 6 mg. Verificarea reproductibilității datelor obținute s-a realizat prin repetarea înregistrărilor pentru aceleași condiții de lucru. Prelucrarea curbelor în vederea

obținerii caracteristicilor termice și cinetice s-a realizat cu ajutorul softului STAR, respectiv a modulului „Kinetics nth order” de la Mettler Toledo.

4.2.1. Evaluarea stabilității termice a probelor de bumbac

Curbele TG, DTG și DTA, înregistrate în atmosferă de azot pentru probele inițiale și cele tratate higrtermic iradiate cu 10 respectiv 25 kGy, au permis stabilirea principalelor caracteristici termogravimetrice și a parametrilor cinetici (tabelul 4.7).

Tabelul 4.7. Caracteristicile termogravimetrice și parametrii cinetici pentru probele de **bumbac** în atmosferă de azot

Atmosfera de lucru		azot							
Proba	Etapă de degradare	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	W (%)	Reziduu	Ea (kJ/mol)	n	lnk ₀
B0	I	58	74	105	4.62	14.92	48.38±1.69	0.88±0.0305	11.16±0.60
	II	327	361	382	80.46		217.53±0.16	0.77±0.0011	36.61±0.0312
B3	I	54	67	102	5.00	15.15	55.80±0.78	1.01±0.1573	14.89±0.29
	II	305	362	381	79.85		205.12±0.27	0.69±0.0023	37.14±0.0538
B0_10	I	46	63	102	6.20	13.57	-	-	-
	II	311	361	377	80.23		210.10±0.75	0.61±0.00575	37.04±0.15
B0_25	I	57	65	94	2.30	16.97	-	-	-
	II	310	358	374	80.73		217.58±0.69	0.57±0.00515	36.72±0.14
B3_10	I	52	62	101	2.02	16.52	-	-	-
	II	304	360	377	81.46		213.27±0.55	0.61±0.00438	35.74±0.11
B3_25	I	54	58	99	2.15	15.95	-	-	-
	II	302	358	373	81.90		192.86±0.80	0.38±0.00692	31.80±0.16

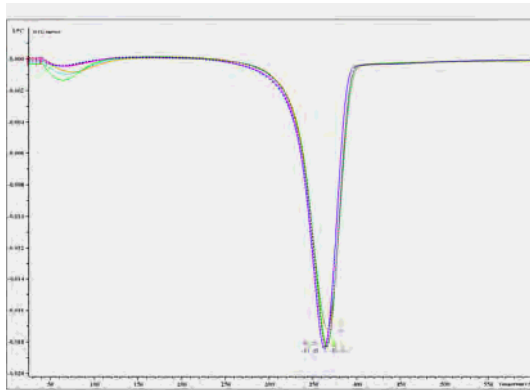


Figura 4.14. Curbele DTG pentru probele de **bumbac** inițiale (B0), cele tratate higrtermic (B3) și cele iradiate (cu 10, respectiv 25 kGy)

Din analiza principalelor caracteristici termogravimetrice prezentate în tabelul 4.7 se constată că degradarea termică în atmosferă de azot pentru materialele textile din **bumbac** studiate are loc în două etape. Prima etapă se desfășoară în intervalul 52-105°C și constă în eliminarea umidității din probe. Procentul de pierdere de masă din această etapă variază între 2 și 6,2%.

Procesul propriu-zis de descompunere termică a celulozei din materialele textile din **bumbac** are loc în intervalul de temperatură 300-385°C. Procentele de reziduu variază între 15-17%.

Datele obținute arată că stabilitatea termică scade odată cu creșterea intensității procesului de iradiere. Se constată micșorarea temperaturii T_{onset} pentru etapa a II a, dar și a temperaturii T_{peak} cu câteva grade comparativ cu probele neiradiate. O intensitate a iradierii mai mare de 10 kGy modifică nesemnificativ caracteristicile termogravimetrice.

Prelucrarea cinetică a datelor termogravimetrice pentru probele de *bumbac*, prin metoda Freemann-Caroll, a permis obținerea valorilor energiei de activare, ordinului de reacție și factorului preexponențial și sunt prezentate în tabelul 4.7.

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrtermic și iradierii se constată că energia de activare, Ea, variază între 217 kJ/mol (B0) și 193 kJ/mol (B3_25).

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice, pentru probele de *bumbac* de referință iradiate, ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0,6-0,7, pe când pentru probele deja supuse unui tratament higrtermic și apoi iradiate, valorile ordinului de reacție se înscrie în limitele 0,38-0,7.

Având în vedere rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din *bumbac*, se poate realiza următoarea ordine a termostabilității probelor studiate :

- probele de referință:

$B0_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy) $\approx B0_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy) $< B0$ (inițial)

- probele tratate higrtermic:

$B3_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy) $\approx B3_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy) $< B3$ (tratament higrtermic 120 h) $< B0$ (inițial)

Se constată că stabilitatea termică cea mai mare o au materialele textile din *bumbac* de referință, iradierea nemodificând stabilitatea termică a probelor de *bumbac*, ci doar tratamentul higrtermic.

4.2.2. Evaluarea stabilității termice a probelor de cânepă

Curbele TG, DTG și DTA înregistrate în atmosferă de azot pentru probele inițiale și cele tratate higrtermic iradiate cu 10 kGy respectiv 25 kGy, au permis stabilirea principalelor caracteristici termogravimetrice și a parametrilor cinetici (tabelul 4.8).

Tabelul 4.8. Caracteristicile termogravimetrice și parametrii cinetici pentru probele de cânepă

Atmosfera de lucru		azot							
Proba	Etapă de degradare	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	W (%)	Reziduu	Ea (kJ/mol)	n	lnk ₀
C0	I	44	55	105	4.00	17.12	32.11±2.77	1.01±0.0540	6.69±1.03
	II	320	359	384	78.88		292.35±0.59	1.07±0.0036	51.27±0.11
C3	I	52	68	95	6.34	18.30	-	-	-
	II	317	355	370	75.36		332.42±0.44	0.93±0.0024	59.35±0.086
C0_10	I	44	56	105	5.26	17.31	-	-	-
	II	321	357	372	77.43		274.10±1.16	0.76±0.00745	47.84±0.23
C0_25	I	54	69	103	5.13	21.71	-	-	-
	II	307	354	369	73.16		230.09±0.90	0.69±0.00698	39.45±0.18
C3_10	I	54	65	114	4.10	21.60	-	-	-
	II	318	358	373	74.30		268.90±0.97	0.80±0.00644	46.76±0.19
C3_25	I	51	67	111	3.44	22.10	-	-	-
	II	315	356	373	74.46		271.89±0.99	0.79±0.00654	47.47±0.19

În figura 4.16 sunt prezentate comparativ curbele DTG pentru probele din *cânepă* de referință (C0), cele tratate higrtermic 120 h (C3) și iradiate (C0_10, C0_25, C3_10, C3_25).

Din analiza termogramelor obținute se constată că la descompunerea termică a probelor de *cânepă* în atmosferă de azot se înregistrează două domenii distincte. În primul domeniu, care are loc la temperaturi sub 115°C, se elimină umiditatea din probe, descompunerea termică propriu-zisă desfășurându-se în a doua etapă cuprinsă în intervalul de temperaturi 305°C și 385°C și este însoțită de pierderea a până la 79% din masa probei inițiale.

Viteza maxima de descompunere termică se situează la temperaturi cuprinse între 354 și 359°C. Cea mai mică temperatură (354°C) se înregistrează în cazul probei C0_25 și cea mai mare (359°C) la proba de referință C0.

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *cânepă* (Tabelul 4.8), se constată că energia de activare, Ea scade de la 292 kJ/mol pentru

proba C0 la 230 kJ/mol pentru proba de referință iradiată cu o doză de 25 de kGy (C0_25). Aceeași tendință se înregistrează și pentru probele tratate higrotermic, scăderea Ea de la 332 kJ/mol (C3) la 270 kJ/mol (C3_25), valori sensibil mai mari decât în cazul probelor de referință.

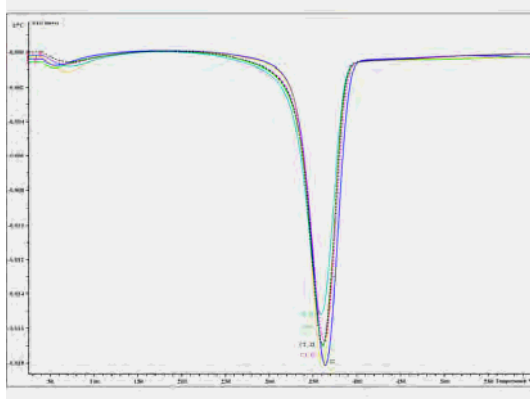


Figura 4.16. Curbele DTG pentru probele de cânepă inițiale (C0), cele tratate higrotermic (C3) și cele iradiate (cu 10, respectiv 25 kGy)

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice în atmosferă de azot pentru probele de cânepă de referință și iradiate ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0.7-1.07, iar pentru probele tratate higrotermic și iradiate valorile obținute pentru ordinul de reacție se înscriu în limitele 0.8 și 0.93.

Luând în considerare rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din cânepă, se pot realiza următoarele serii ale termostabilității probelor studiate :

- probele de referință:

$C0_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy) < $C0_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy) $\approx$ C0 (inițial)

- probele tratate higrotermic:

$C3_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy) < $C3_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy) $\approx$ C3 (tratament higrotermic 120 h) < C0 (inițial)

Se constată că stabilitatea termică cea mai mare o au materialele textile din cânepă de referință. Tratamentul higrotermic produce o scădere a stabilității termice a probelor din cânepă, efect similar având și iradierea cu doze de 25 kGy.

4.2.3. Evaluarea stabilității termice a probelor de în

Pentru a evidenția influența procesului de iradiere asupra materialelor textile din în s-au înregistrat curbele termogravimetrice atât pentru probele de referință (I0) cât și pentru probele tratate higrotermic (I3) iradiate cu doze de 10 kGy și 25 kGy (I0_10, I0_25, I3_10, I3_25).

Curbele TG, DTG și DTA, înregistrate în atmosferă de azot pentru probele inițiale și cele tratate higrotermic iradiate cu 10 kGy respectiv 25 kGy, au permis stabilirea principalelor caracteristici termogravimetrice și a parametrilor cinetici (tabelul 4.9).

Tabelul 4.9. Caracteristicile termogravimetrice și parametrii cinetici pentru probele de în

Atmosfera de lucru		azot							
Proba	Etapă de degradare	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	T _{endset} (°C)	W (%)	Reziduu	Ea (kJ/mol)	n	lnk ₀
I0	I	53	59	98	3.84	19.11			
	II	305	361	377	77.05		192.06±0.85	0.56±0.0078	31.65±0.17
I3	I	47	60	118	4.98	18.44			
	II	301	359	377	76.58		203.44±0.90	0.62±0.0077	33.91±0.18

I0_10	I	46	63	94	7.89	14.39			
	II	299	358	374	77.72		188.11±0.98	0.50±0.0090	30.94±0.20
I0_25	I	55	72	99	7.43	16.87			
	II	318	354	372	75.70		206.17±1.00	0.60±0.0072	34.75±0.20
I3_10	I	47	63	109	3.60	18.95			
	II	315	357	374	77.45		204.89±0.94	0.58±0.0073	34.27±0.19
I3_25	I	43	55	96	6.47	14.89			
	II	312	357	370	78.64		194.87±0.92	0.52±0.0071	32.42±0.18

În figura 4.18 sunt prezentate comparativ curbele DTG pentru probele din *in* de referință (I0) și cele tratate higrotermic 120 h (I3) iradiate (I0_10, I0_25, I3_10, I3_25).

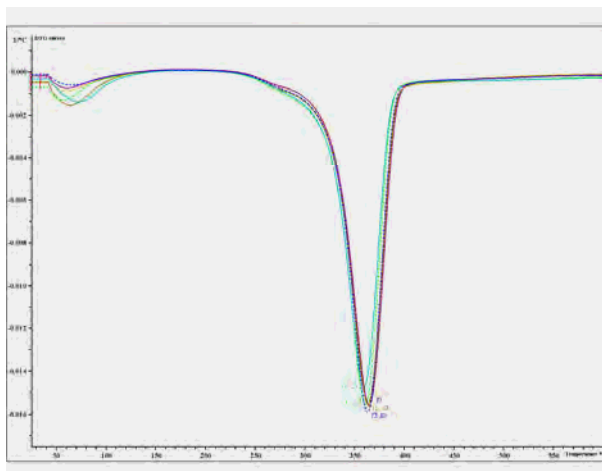


Figure 4.18. Curbele DTG pentru probele de *in* inițiale (I0), cele tratate higrotermic (I3) și cele iradiate (cu 10 kGy, respectiv 25 kGy)

Din analiza termogramelor obținute se constată că descompunerea termică a probelor de *in* este similară cu procesul întâlnit în cazul celorlalte doua materiale din *bumbac* și *câneapă*, prezentând două domenii distincte. În primul domeniu, care are loc la temperaturi cuprinse între 43-118°C, se elimină umiditatea din probe. Descompunerea termică propriu-zisă se desfășoară în a doua etapă, fiind cuprinsă în intervalul de temperaturi 305°C și 380°C, și este însoțită de pierderea a până la 79% din masa probei inițiale.

Viteza maximă de descompunere termică se situează la temperaturi cuprinse între 354 și 361°C. Cea mai mică temperatură (354°C) se înregistrează în cazul probei I0_25 și cea mai mare (361°C) la proba de referință I0.

Din analiza parametrilor cinetici obținuți din curbele termogravimetrice pentru materialele textile din *in* (tabelul 4.9), se constată că energia de activare, E_a scade de la 206 kJ/mol pentru proba I0_25 la 188 kJ/mol pentru proba de referință iradiată cu o doză de 10 de kGy (I0_10). Aceeași tendință se înregistrează și pentru probele tratate higrotermic, scăderea E_a de la 205 kJ/mol (I3_10) la 195 kJ/mol (I3_25), valorile fiind foarte apropiate de cele pentru proba de referință.

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice în atmosferă de azot pentru probele de *in* de referință și iradiate ordinul de reacție se înscrie în domeniul 0.5-0.6, iar pentru probele tratate higrotermic și iradiate valorile obținute pentru ordinul de reacție se înscriu în limitele 0.52 și 0.62.

Luând în considerare rezultatele obținute la degradarea termică a materialelor textile din *in*, se poate realiza următoarele serii a termostabilității probelor studiate:

- probele de referință:

$I0_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy) < $I0$ (inițial) < $I0_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy)

- probele tratate higrotermic:

$I3$ (tratament higrotermic 120 h) < $I0$ (inițial) < $I3_{25}$ (doză de iradiere de 25 kGy) < $I3_{10}$ (doză de iradiere de 10 kGy)

Se constată că materialele textile din *in* sunt mai sensibile atât la tratamentul higrotermic cât și cel iradiativ. Astfel, iradierea probelor de referință determină o scădere a stabilității termice a acestor materiale, la doze de 10 kGy, în schimb pentru probele tratate higrotermic iradierea cu ambele doze reduce stabilitatea termică a materialelor.

4.3. Influența dozei de iradiere asupra proprietăților fizico-mecanice

Evaluarea efectelor tratamentului higrotermic și iradierii asupra materialelor textile din *bumbac*, în și *cânepă* s-a realizat prin determinarea proprietăților fizico-mecanice cu ajutorul unui dinamometru Tinius OLSEN H5KT în condițiile impuse de standardul ISO 2062.

Analizele comparative relevă faptul că toate firele supuse la tracțiune (în direcție longitudinală) după tratamentul higrotermic și iradiere au pierdut din rezistența inițială. Astfel, în cazul materialelor textile din *bumbac*, după 120 ore de tratament higrotermic, forța de rupere se reduce cu circa 20%, pentru materialele textile din *in* reducerea este de aproximativ 17,5%, iar pentru probele din materiale textile din *cânepă* este de 15%. Cea mai mare rezistență o au materiale textile din *in* și *cânepă*, înregistrând valori de aproape circa 10 ori mai mari decât materialele textile din *bumbac*.

Atunci când probele sunt și iradiate, odată cu creșterea dozei de iradiere forța de rupere scade cu 25 % în cazul probelor de referință din *bumbac*, cu 18,5 % pentru probele din *in* și cu cca. 50 % în cazul probelor de *cânepă*. După 120 de ore de tratament higrotermic și apoi iradiate cu doze crescătoare de radiații gamma, materialele textile din *bumbac* au o forță de rupere mai mică cu cca. 15 % față de proba tratată higrotermic (B3) și cu 33 % mai mică decât proba inițială (B0).

În cazul probelor de *cânepă* tratate higrotermic și iradiate (C0_25), odată cu creșterea dozei de iradiere forța de rupere scade cu cca. 37,5 % față de valoarea înregistrată pentru proba neiradiată, dar tratată higrotermic (C3) și cu cca. 47 % față de proba inițială (C0).

În cazul probelor de *in* tratate higrotermic și iradiate (I0_25), odată cu creșterea dozei de iradiere forța de rupere scade cu cca. 13 % față de valoarea înregistrată pentru proba neiradiată dar tratată higrotermic (I3) și cu cca. 29 % față de proba inițială (I0).

În ceea ce privește alungirea relativă, pentru toate materialele studiate, valorile înregistrate se înscriu în limitele 3-5,2%, cu diferențieri în funcție de tipul de material și tratamentul aplicat:

- tratament higrotermic: *bumbacul* de la 2,9 % (B0) la 3,5 % (B3), *inul* de la 3,3 % (I0) la 3,9 % (I3), *cânepa* de la 3,8 % (C0) la 4,9 % (C3);
- tratament higrotermic (120 h) și iradiere: *bumbacul* de la 2,9 (B0) la 3,9 % (B3_25), *inul* de la 3,3% (I0) la 3,2 % (I3_25), *cânepa* de la 3,8 % (C0) la 4,8 (C3_25).

De remarcat este faptul că, la creșterea dozei de iradiere, alungirea crește până la o valoare maximă, după care scade atunci când doza de iradiere atinge 10 sau 15 kGy, la tratament higrotermic de 48 h, respectiv de 120 h.

Pentru a explica mai bine influența celor două tratamente (higrotermic și iradiere) asupra proprietăților mecanice ale materialelor textile studiate, în continuare se descriu două tehnici de prelucrare matematică a rezultatelor obținute: analiza dispersională (ANOVA) și modelarea matematică.

4.3.2. Analiza ANOVA

Această metodă este folosită pentru a examina relația dintre o variabilă numerică răspuns (o proprietate de tracțiune) și un factor de influență (tratamentul higrotermic, doza de iradiere).

Aplicarea **analizei dispersionale monofactoriale ANOVA** a avut scopul de a verifica ipoteza H_0 față de ipoteza H_1 cu o siguranță statistică de 0,95.

H_0 : iradierea țesăturii este un factor de influență aleator (întâmplător);

H_1 : iradierea țesăturii este un factor de influență sistematic.

S-a adoptat drept variabilă aleatoare mai întâi forța de rupere (F_R), iar apoi alungirea la rupere

(A_R) la fiecare tip de material celulozic (*bumbac*, *in* și *câneapă*). S-a lucrat cu materiale tratate higrotermic în trei variante diferite (V1 – 24 h, V2 – 48 h și V3 – 120 h). La fiecare variantă au fost considerate $q = 5$ nivele de variație ale factorului de influență și un volum constant al eșantioanelor $n = 10$. În total, procedura specifică analizei ANOVA a fost aplicată de 18 ori, în final fiind testată ipoteza H_0 cu ajutorul testului Fisher, comparând valoarea F_c cu valoarea tabelată $F_{0,95; 4; 45} = 2,575$ /Cojocaru, 1986/. Formula de calcul pentru F_c este dată în literatura de specialitate. În cazul în care valoarea calculată F_c este mai mică decât valoarea tabelată, ipoteza H_0 este adevărată cu probabilitate de 0,95, deci factorul considerat nu are influență semnificativă asupra variabilei aleatoare.

Rezultatele analizei ANOVA sunt centralizate în tabelul 4.17. Pentru fiecare tip de material și fiecare caracteristică se indică „A” dacă factorul este aleator, respectiv „S” dacă factorul este sistematic.

Tabel 4.17. Rezultatele analizei ANOVA

Varianta \ Tip fir	Bumbac		In		Câneapă	
	F_R	A_R	F_R	A_R	F_R	A_R
V1- tratament higrotermic 24h	S	A	S	A	S	A
V2- tratament higrotermic 48h	S	S	S	A	S	A
V3- tratament higrotermic 120h	S	S	S	S	S	A

S-a constatat că gradul de iradiere modifică forța de rupere, indiferent de durata tratamentului higrotermic. În ceea ce privește alungirea relativă la rupere, firele din *bumbac* nu sunt afectate dacă au fost supuse tratamentului higrotermic numai 24 ore, pe când firele din *in* și *câneapă* nu sesizează iradierea nici dacă au fost tratate higrotermic 48 ore (*inul*), respectiv 120 ore (*câneapa*), deși valorile alungirii arată o scădere ușoară.

Pentru a evidenția comparativ evoluțiile caracteristicilor fizico-mecanice la fiecare variantă de îmbătrânire s-au construit graficele din figurile 4.19-4.24. Acestea au la bază diferențele calculate față de probele etalon (tratate higrotermic, dar neiradiate).

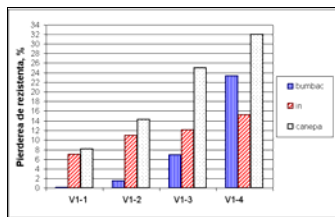


Figura 4.19. Pierderea de rezistență la firele tratate higrotermic 24h și iradiate

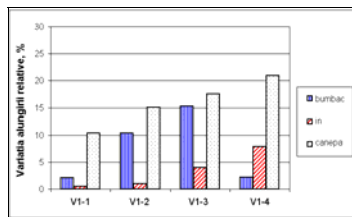


Figura 4.20. Creșterea alungirii relative la firele tratate higrotermic 24h și iradiate

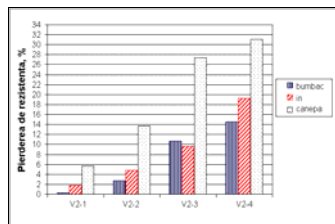


Figura 4.21. Pierderea de rezistență la firele tratate higrotermic 48h și iradiate

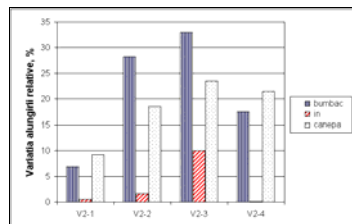


Figura 4.22. Creșterea alungirii relative la firele tratate higrotermic 48h și iradiate

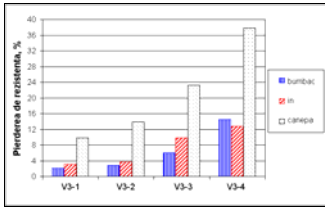


Figura 4.23. Pierderea de rezistență la firele tratate higrotermic 120h și iradiate

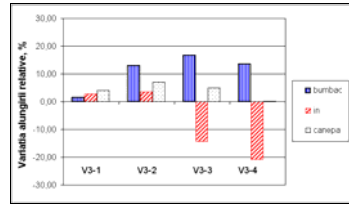


Figura 4.24. Variația alungirii relative la firele tratate higrotermic 120h și iradiate

Analizele comparative relevă faptul că toate firele supuse la tracțiune axială (longitudinală) după procedeul îmbătrânirii accelerate și iradiate au pierdut din rezistența inițială. Astfel, la nivelul de iradiere **25 kGy** firele din *bumbac* pierd maxim 24% la îmbătrânirea V1, firele de *in* maxim 20% la varianta V2, iar firele de *cânepă* maxim 38% la varianta V3. Din punct de vedere al forței de rupere, acest nivel de iradiere este periculos pentru firele îmbătrânite, care devin fragile.

Din punct de vedere al alungirii relative la rupere, firele se comportă haotic și nu se conturează o regulă. Firele de *bumbac* prezintă o creștere a alungirii până la maxim 33% la nivelul de iradiere 15 kGy, iar firele de *cânepă* până la maxim 24% la același nivel de iradiere. Firele de *in* reacționează diferit, având o creștere mai lentă a alungirii urmată de o scădere a alungirii relative față de proba etalon (fire tratate higrotermic 120h, nivele de iradiere 15 kGy și 25 kGy).

Explicațiile pot fi date pe baza modificărilor structurale suferite de fibrele celulozice tratate higrotermic și iradiate.

4.3.3. Modelarea matematică a comportării reologice a materialelor celulozice în tratamente higrotermice și iradiere

În vederea stabilirii influenței duratei tratamentului higrotermic și a dozei de iradiere asupra caracteristicilor fizico-mecanice s-a stabilit un model matematic empiric. Astfel, datele obținute la încercările fizico-mecanice au fost supuse prelucrării matematice prin metoda celor mai mici pătrate în vederea obținerii unor ecuații de corelație. Modelul empiric propus ia în considerare două variabile independente (durata tratamentului și doza de iradiere) și variabilele dependente: forța de rupere, alungirea, lucrul mecanic. Cu ajutorul modelării matematice a comportării reologice a materialelor textile studiate se pot estima domeniile optime ale dozelor de iradiere precum și duratele tratamentului higrotermic în vederea obținerii unor caracteristici fizico-mecanice corespunzătoare.

S-a utilizat un model de ordinul II pentru a aproxima diversele forme locale ale suprafețelor de răspuns reale. Ecuațiile de corelație de tip polinomial sunt de forma:

$$y(x) = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2$$

Prin utilizarea metodei celor mai mici pătrate și prelucrarea corespunzătoare a datelor experimentale privind caracteristicilor fizico-mecanice ale materialelor textile celulozice s-au obținut coeficienții ecuațiilor de corelație prezentați în tabelul 4.18.

Tabelul 4.18. Coeficienții ecuațiilor de corelație

Coeficienți	Bumbac			In			Cânepă		
	Forța de rupere, N	Alungirea, %	Lucrul mecanic, J	Forța de rupere, N	Alungirea, %	Lucrul mecanic, J	Forța de rupere, N	Alungirea, %	Lucrul mecanic, J
b ₀	2.481	2.8948	0.0039	26.6931	3.3382	0.0395	20.5696	3.6842	0.0314
b ₁	-0.013	-0.0014	-5.89e-6	-0.2776	-0.0566	-0.0010	-0.0983	0.0046	-5.14e-4
b ₂	-0.006	0.0187	1.142e-5	-0.0374	0.0127	7.895e-5	0.3255	0.0287	5.16e-4
b ₁₁	-1.16e-4	-0.0011	-1.87e-6	0.0048	0.0015	2.042e-5	-0.0069	-0.0003	-3.15e-6
b ₁₂	8.22e-6	4.248e-4	4.664e-7	0.0003	0.0001	-2.51e-6	-0.0015	0.0004	3.98e-6
b ₂₂	4.81e-5	-1.35e-4	-7.48e-8	0.0001	-0.0001	-5.03e-7	-0.0022	-0.0002	-3.71e-6

Suprafețele de răspuns $Y = f(X_1, X_2)$ și curbele de nivel constant sunt prezentate în figurile 4.25-4.42, urmărindu-se evoluția variabilelor dependente (forța de rupere, alungirea, lucrul mecanic) în funcție de durata tratamentului higrotermic și doza de iradiere (variabile independente).

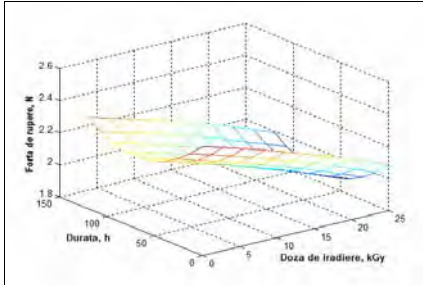


Figura 4.25. Variația forței de rupere a materialelor textile din *bumbac* în reprezentare spațială

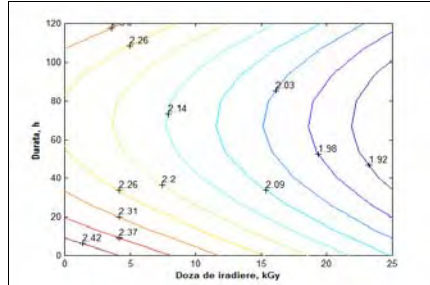


Figura 4.26. Variația forței de rupere a materialelor textile din *bumbac* sub forma curbelor de nivel constant

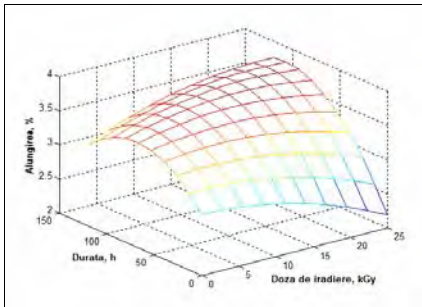


Figura 4.27. Evoluția alungirii materialelor textile din *bumbac* în reprezentare spațială

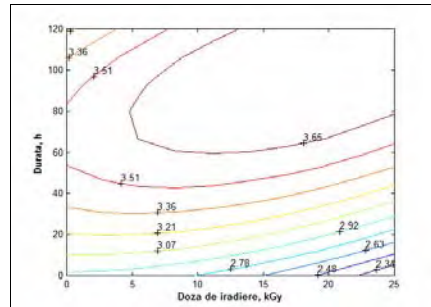


Figura 4.28. Evoluția alungirii materialelor textile din *bumbac* sub forma curbelor de nivel constant

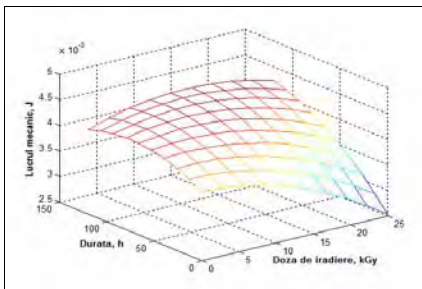


Figura 4.29. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *bumbac* în reprezentare spațială

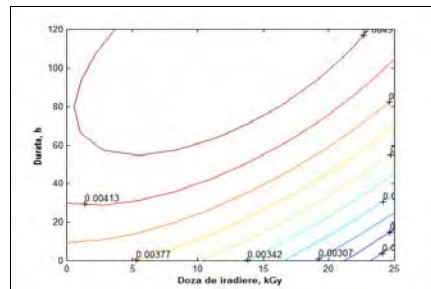


Figura 4.30. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *bumbac* sub forma curbelor de nivel constant

În cazul materialelor textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic și iradierii, din evoluția forței de rupere se constată că, la aceeași durată a tratamentului higrotermic, forța de rupere scade odată cu creșterea dozei de iradiere, scăderea fiind mai pronunțată după o doză de iradiere de 15 kGy. În ceea ce privește alungirea în domeniul studiat, se constată că pentru o durată de tratament higrotermic de până la 60 h, alungirea scade odată cu creșterea dozei de iradiere la 25 kGy. Mărirea duratei tratamentului higrotermic de până la 120 h determină o creștere a alungirii și o scădere a forței de rupere, ceea ce demonstrează o deteriorare pronunțată a materialului celulozic.

Aceste evoluții sunt corelate cu dinamica lucrului mecanic la rupere care prezintă o evoluție similară la durate de până la 60 h.

În cazul materialelor textile din *in* supuse tratamentului higrotermic și iradierii, din evoluția forței de rupere se constată că, la aceeași durată a tratamentului higrotermic, forța de rupere scade odată cu creșterea dozei de iradiere pe întreg domeniul 0-25 kGy. În ceea ce privește alungirea în domeniul studiat, se constată că pentru o durată de tratament higrotermic de până la 60 h, alungirea atinge un maxim pentru o doză de iradiere cuprinsă între 10 și 15 kGy pentru o durată de tratament higrotermic de 30-80 h. Pentru celelalte valori de iradiere sau durate de tratament alungirea scade.

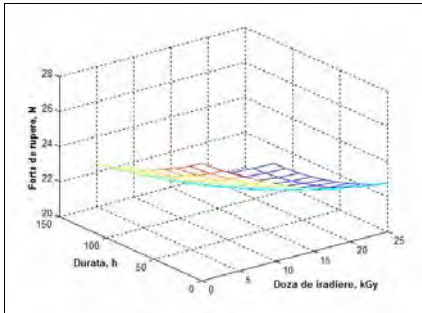


Figura 4.31. Variația forței de rupere a materialelor textile din *in* în reprezentare spațială

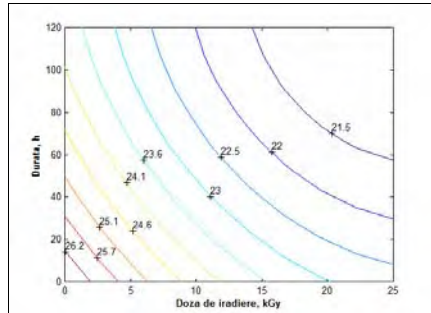


Figura 4.32. Variația forței de rupere a materialelor textile din *in* sub forma curbelor de nivel constant

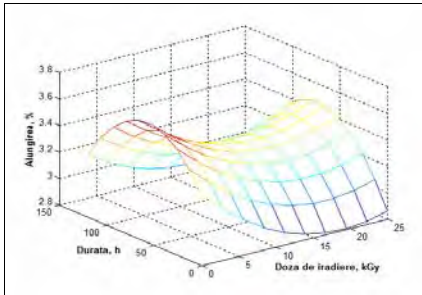


Figura 4.33. Evoluția alungirii materialelor textile din *in* în reprezentare spațială

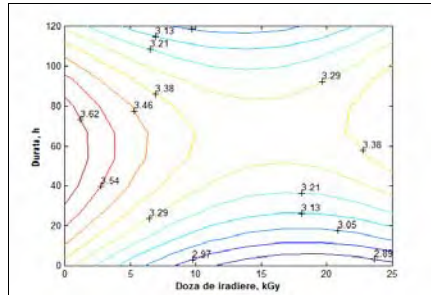


Figura 4.34. Evoluția alungirii materialelor textile din *in* sub forma curbelor de nivel constant

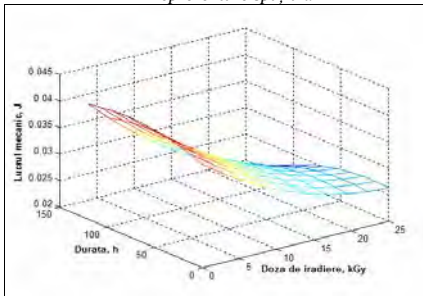


Figura 4.35. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *in* în reprezentare spațială

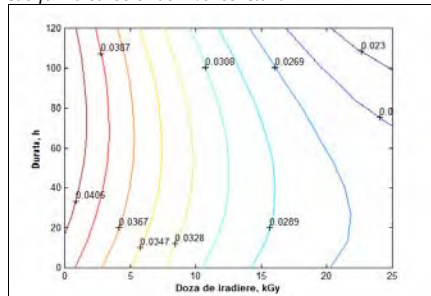


Figura 4.36. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *in* sub forma curbelor de nivel constant

În cazul materialelor textile din *câneță* supuse tratamentului higrotermic și iradierii, din evoluția forței de rupere se constată că, la aceeași durată a tratamentului higrotermic, forța de rupere scade odată cu creșterea dozei de iradiere pe întreg domeniul 0-25 kGy. În ceea ce privește alungirea în domeniul studiat, se constată că pentru o durată de tratament higrotermic de până la 60 h, alungirea atinge un maxim pentru o doză de iradiere cuprinsă între 10 și 15 kGy pentru o durată de tratament higrotermic de 30-80 h. Pentru celelalte valori de iradiere sau durate de tratament alungirea scade.

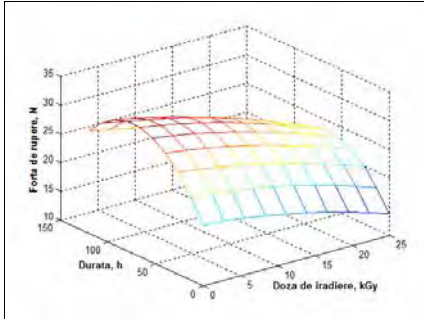


Figura 4.37. Variația forței de rupere a materialelor textile din *câneță* în reprezentare spațială

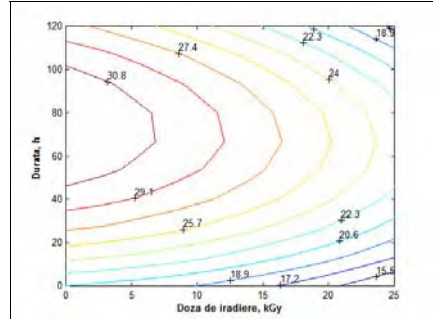


Figura 4.38. Variația forței de rupere a materialelor textile din *câneță* sub forma curbelor de nivel constant

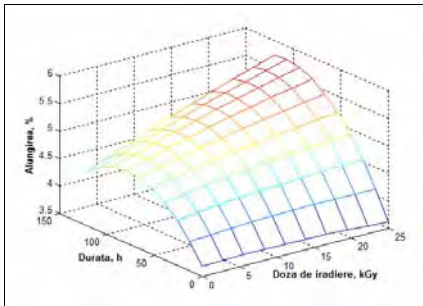


Figura 4.39. Evoluția alungirii materialelor textile din *câneță* în reprezentare spațială

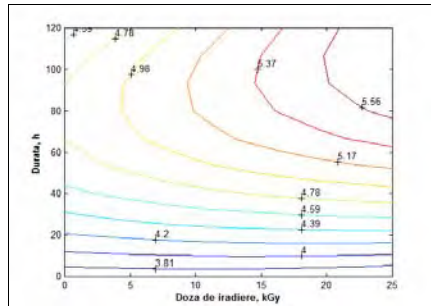


Figura 4.40. Evoluția alungirii materialelor textile din *câneță* sub forma curbelor de nivel constant

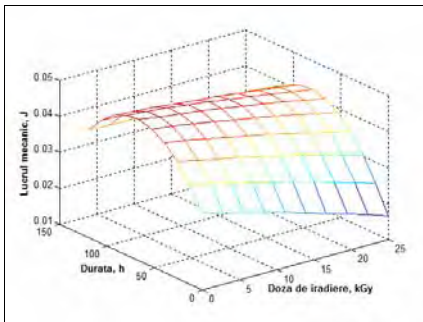


Figura 4.41. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *câneță* în reprezentare

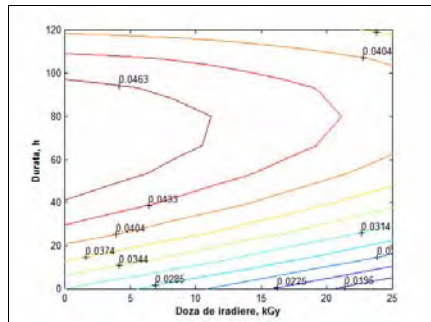


Figura 4.42. Evoluția lucrului mecanic la rupere a materialelor textile din *câneță* sub forma curbelor de nivel constant

În cazul materialelor textile din *cânepă* supuse tratamentului higrotermic și iradierii, din evoluția forței de rupere se constată că, la aceeași durată a tratamentului higrotermic, forța de rupere scade odată cu creșterea dozei de iradiere pe întreg domeniul 0-25 kGy. În ceea ce privește alungirea, se constată că pentru o durată de tratament higrotermic de până la 60 h, alungirea atinge un maxim pentru o durată de tratament higrotermic de 30-80 h. Pentru celelalte valori de iradiere sau durate de tratament alungirea scade.

Pe baza analizelor fizico-mecanice, pentru conservarea materialelor textile din fibre celulozice se recomandă nivele de iradiere sub valoarea de 15 kGy.

4.4. Influența dozei de iradiere asupra caracteristicilor cromatice

Aprecierea a modificărilor cromatice datorate prezenței diferitelor grupări cromofore, formate pe textile sub influența îmbătrânirii higrotermice și a iradierii s-a realizat prin măsurarea reflexiei radiațiilor din spectrul vizibil (400-700 nm).

Prin analiza materialelor textile celulozice, în sistemul CIELAB s-a observat comportarea suportului celulozic la tratamente higrotermice și iradiere.

Tratamentul higrotermic și iradierea induc o scădere a indicelui de alb și o creștere a indicelui de galben pentru toate probele analizate, în funcție de durata tratamentului și dozele de iradiere. Prin calculul diferenței de culoare ΔE^* a fost apreciată stabilitatea culorii probelor de *bumbac*, în *cânepă*, de asemenea, dependentă de durata tratamentului și doza de iradiere.

Evoluția indicelui de alb (CIE), a indicelui de galben E313 și a diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de *bumbac* pe durata tratamentului de higrotermic în funcție de doza de iradiere este ilustrată în figurile 4.43-4.45.

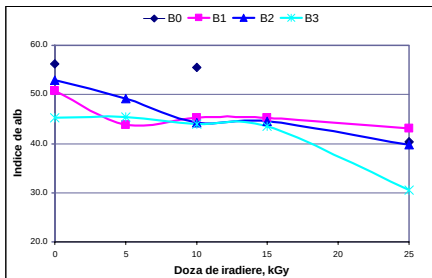


Figura 4.43. Modificarea indicelui de alb pentru probele de *bumbac*: B0 – proba de referință; B1 – după tratament higrotermic (24 h); B2 – după 48 h; B3 – după 120 h, în funcție de doza de iradiere

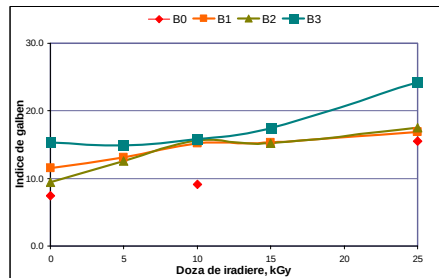


Figura 4.44. Modificarea indicelui de galben pentru probele de *bumbac*: B0 – proba de referință; B1 – după tratament higrotermic (24 h); B2 – după 48 h; B3 – după 120 h, în funcție de doza de iradiere

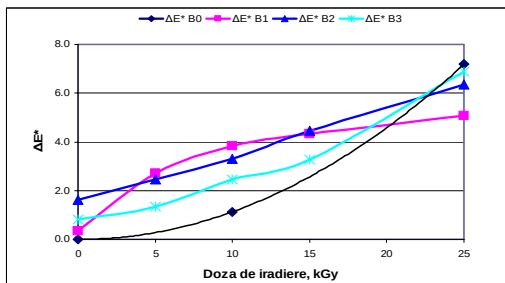


Figura 4.45. Evoluția diferenței de culoare ΔE^* pentru probele de *bumbac*: B0 – proba de referință; B1 – după tratament higrotermic (24 h); B2 – după 48 h; B3 – după 120 h, în funcție de doza de iradiere

4.5. CONCLUZII

Investigațiile efectuate asupra celor trei materiale textile (*bumbac*, *câneapă* și *in*) cu ajutorul spectroscopiei FTIR au demonstrat că, celuloza din *bumbac* este cea mai puțin afectată de tratamentele aplicate higrtermic sau iradiere cu radiații gamma atât în ceea ce privește organizarea secundară și terțiară cât și cea cristalină. În schimb celelalte două materiale, din *câneapă* și *in*, sunt puternic afectate, mai ales de tratamentul combinat higrtermic și expunere la raze gamma

Deși toate cele trei materiale textile studiate, din *bumbac*, *câneapă* și *in*, conțin lanțuri macromoleculare de celuloză cu o organizare similară celulozelor I, totuși, în tratamentul higrtermic și iradiere au comportări diferite.

Investigațiile prin difracție cu raze X (XRD) au demonstrat că materialele textile din *bumbac* și *in* sunt cele mai puțin afectate de aceste tratamente, pe când materialele textile din *câneapă* sunt afectate atât de tratamentul higrtermic cât și de iradiere. Totuși, iradierea nu produce degradări majore ale structurilor celulozei în comparație cu tratamentul combinat higrtermic și UV (500 h).

Aceste comportări diferite ale celor trei materiale studiate pot fi corelate și cu rezultatele obținute prin spectroscopia FTIR și pot fi explicate atât prin organizarea secundară, supramoleculară și cristalină a celulozei, precum și prin formarea unor macroradicali în catenele celulozei care pot induce fie degradări ulterioare atunci când durata tratamentului aplicat este mai mare, fie reticulări în zonele cristaline sau amorfe la durate scurte de tratament, inducând o creștere aparentă a cristalinității (vezi comportarea materialelor textile din *câneapă*). Totodată, prezența ligninei poate induce absorbții în zona 200-440 nm ceea ce va crește probabilitatea formării de macroradicali și de inițiere a unui proces de fotooxidare a lanțurilor de celuloză, având drept rezultat creșterea indicelui de galben.

Studiul stabilității termice a celor trei tipuri de materiale textile celulozice a demonstrat influența următorilor factori: durata tratamentului higrtermic și intensitatea procesului de iradiere. Modificările principalelor caracteristici termogravimetrice sunt mai evidente pentru probele tratate higrtermic la o durată de 120 h. Stabilitatea termică a acestora scade ușor față de ceea a probelor de referință.

Descompunerea termică a celulozei presupune intervenția simultană a două procese concurente: depolimerizarea printr-un mecanism radicalic și termooxidarea, atmosfera în care are loc descompunerea va influența un proces sau altul. Valoarea energiilor de activare permite stabilirea procesului dominant. Valoarea mai ridicată a energiei de activare sugerează că procesul de depolimerizare este mai intens decât cel de termooxidare.

În ceea ce privește cinetica descompunerii termice a celulozei, valoarea mică a ordinului de reacție sugerează faptul că procesele fizice de transport sunt mai importante decât cele chimice.

Rezultatele obținute demonstrează o stabilitate termică a *bumbacului* mai bună decât cea a *cânepii* și *inului* care conțin, pe lângă celuloză și lignină, și hemiceluloze.

Pentru materialele celulozice de referință, tratate higrtermic și supuse iradierii, formarea compușilor cromofori determină modificarea indicelui de alb și a indicelui de galben, în funcție de doza de iradiere. Expunerea la iradiere gamma determină o scădere a indicelui alb și o creștere a indicelui de galben pentru toate probele testate.

Stabilitatea culorii probelor analizate a fost evaluată prin calculul diferenței de culoare ΔE^* . Reprezentarea grafică evidențiază faptul că modificarea este dependentă de doza de iradiere și de durata tratamentului higrtermic.

Capitolul 5 CONCLUZII GENERALE

Luând în considerare tema acestei lucrări, concluziile parțiale prezentate pe parcursul studiului și modul în care a fost elaborată teza, pot fi formulate următoarele concluzii generale:

- Obiectivul general al cercetărilor din teza de doctorat îl constituie identificarea și evaluarea unor metode noi/neconvenționale de protecție față de influența unor condiții de microclimat în procesele de îmbătrânire a materialelor de natură celulozică din colecțiile de textile etnografice. Pentru atingerea acestui obiectiv, în cadrul cercetărilor la scară de laborator s-au avut în vedere următoarele aspecte:
 - *Studiul efectelor principalilor factori de microclimat (temperatură, umiditate, iluminare) asupra caracteristicilor de permanență și durabilitate ale texturilor realizate din materiale celulozice;*
 - *Evaluarea efectelor tratamentelor cu radiații ionizante asupra comportării la îmbătrânire a texturilor realizate din materiale celulozice;*
 - *Adaptarea tratamentelor de iradiere (aplicate pentru reducerea contaminării la un nivel admisibil pentru depozitare și manipulare ulterioară a obiectelor) la natura materialelor celulozice din colecțiile etnografice.*
- Textile etnografice de patrimoniu sunt afectate de o gamă variată de riscuri induse de factori care definesc climatul: temperatura, umiditatea, lumina și componența aerului, care de cele mai multe ori se află într-o interconexiune complexă cu climatul regional, cel local și microclimatul creat în spațiile de păstrare. Aceștia li se adaugă sensibilitatea inerentă obiectelor de natură organică (factorii endogeni), elementele ornamentale metalice, starea generală a colecției, dezastrele naturale, intervențiile umane specializate – conservare/restaurare – sau accidentale, tehnicile de manipulare și transport etc.
- Cercetările orientate spre studiul materialelor din componența colecțiilor sunt impuse de priorități ca: stabilirea limitelor de toleranță ale obiectelor pe suport celulozic la acțiunea factorilor de degradare și controlul factorilor de deteriorare. În același timp, interacțiunile materialelor celulozice cu factorii de deteriorare sunt variate și metodele de conservare preventivă sau activă nu pot fi aplicate ca soluții de rutină.
- Alinierea la tendințele europene actuale de prevenire și reducere a daunătorilor și de răspuns la infestarea/contaminarea patrimoniului inițiate prin politicile IPM (Integrated Pest Management) reprezintă o necesitate și implică atât o abordare sistematică și proactivă de gestionare a daunătorilor, cât și aplicarea eficientă a metodelor netoxice de combatere a daunătorilor din spațiile muzeale.
- Caracterizarea materialelor textile care stau la baza colecțiilor de obiecte etnografice prezintă o multiplă utilitate, deoarece oferă informații esențiale pentru: stabilirea unei strategii de *conservare preventivă* care să adapteze condițiile de microclimat specificului colecției, dar și pentru adecvarea unor tratamente de *conservare curativă* (ex. iradierea cu radiații ionizante), urmărind corelarea eficienței tratamentului cu limitarea efectelor negative asupra materialelor de natură celulozică.
- Deoarece investigarea transformărilor implicate în procesul de îmbătrânire naturală a texturilor sub acțiunea factorilor de microclimat necesită un timp îndelungat pentru observații, s-a utilizat simularea acestor transformări prin teste de îmbătrânire accelerată.
- S-a investigat comportarea a trei tipuri de materiale textile de referință (*bumbac, in, cânepă*) pe durata unor tratamente de îmbătrânire termică accelerată: higrtermică, higrtermică în combinație cu expunere la radiații UV. Investigațiile detaliază aspecte structurale, cinetice, mecano-reologice și cromatice.
- S-a investigat comportarea celor trei tipuri de materiale textile de referință (*bumbac, in, cânepă*) pe durata unor tratamente de iradiere cu diferite doze de radiații gamma. Investigațiile detaliază aspecte structurale, mecano-reologice și cromatice.

- Tratamentele de îmbătrânire și de iradiere aplicate generează în suportul celulozic procese chimice de degradare, a căror amploare este dictată de tipul și compoziția materialelor textile, de durata tratamentelor de îmbătrânire accelerată, de doza de radiații la tratamentul de iradiere.
- Spectroscopia FTIR, ca metodă nedistructivă de analiză este indispensabilă caracterizării materialelor textile (*bumbac, in, cânepă*) oferind o imagine globală asupra transformărilor survenite prin degradare higrotermică accelerată și a modificărilor pe durata unor tratamente de iradiere UV sau cu doze diferite de radiații ionizante.
- Se remarcă faptul că factorii de microclimat considerați nu afectează structura moleculară a lanțului celulozic, lucru dovedit prin poziția benzilor caracteristice ale grupelor funcționale din structura unității de repetiție β -D-anhidroglucopiranoză (AHG). Totodată, nu se înregistrează deosebiri importante în alura curbelor spectrale nici la creșterea dozei de iradiere la 25 kGy.
- Gradul de organizare structurală a fost evaluat prin indicii de cristalinitate (TCI), gradul de ordonare laterală (LOI) și intensitatea legăturilor de hidrogen (HBI), calculate pe baza spectrelor ATR-FTIR înregistrate înainte și după tratament higrotermic și iradiere.
- Comparând cele trei tratamente: higrotermic, combinat higrotermic și UV și iradiere, din analiza spectrelor FTIR înregistrate pentru cele trei tipuri de materiale textile (*bumbac, cânepă și in*) se constată că tratamentul combinat higrotermic și UV afectează cel mai mult rețelele legăturilor H intra- și intermoleculare ale celulozelor, iar un efect minim are tratamentul prin iradiere cu doze de până la 10 kGy.
- Materialele textile din *bumbac* sunt cele mai puțin afectate de tratamentele de îmbătrânire, pe când materialele textile din *cânepă* sunt afectate de tratamentul higrotermic, iar cele din *in* de tratamentul combinat higrotermic și UV.
- Analiza datelor cinetice și a curbelor de evoluție a GP al celulozelor din cele trei materiale studiate reflectă faptul că materialele textile din *in* și *cânepă* supuse tratamentului higrotermic respectă cele două modele cinetice propuse (Ekenstam și Zou) care descriu degradarea celulozei la îmbătrânire. Materialele textile din *bumbac* supuse tratamentului higrotermic au o comportare diferită față de celelalte două materiale din *in* și *cânepă*.
- Dacă se compară rezultatele obținute la iradierea materialelor textile din *bumbac* cu cele obținute la tratamentul combinat higrotermic și expunere la UV, se remarcă o degradare puternică a structurii secundare, terțiare și cristaline a celulozei la expunerea prelungită la UV (de 500h).
- Evoluțiile indicilor spectrali demonstrează că o doză de iradiere de până la 10 kGy are un efect favorabil reorganizării legăturilor H în probele din *in*, dar la mărirea dozei de iradiere la 25 kGy structura cristalină este afectată. Aceste organizări și reorganizări structurale au loc doar la nivelul organizării secundare și supramoleculare fără o modificare esențială a structurii moleculare a celulozei, fără apariția de noi grupe funcționale.
- Materialele textile din *bumbac* și cele din *cânepă* tratate higrotermic înregistrează comportări similare la iradiere, ceea ce demonstrează faptul că prin tratamentul higrotermic aplicat crește accesibilitatea structurală a celulozei și numărul centrilor activi disponibili formării de rețele H. Prin iradierea acestor materiale ordonarea laterală crește în ambele cazuri, fapt explicabil prin deschiderea zonelor amorfe către accesul reactanților în structura celulozei.
- Comportamentul diferit al celor trei materiale studiate pe durata tratamentelor poate fi explicat prin: organizarea secundară, supramoleculară și cristalină a celulozei, alternanța zonelor amorfe și cristaline din structura cristalină a celulozei, prezența golorilor microscopice și submicroscopice în structura fibrelor, precum și prin prezența celorlalți componenți chimici principali – hemicelulozele și lignina – în structura fibrelor textile.
- Cu creșterea duratei de expunere la radiații UV sau a dozei de fotoni energetici (raze gamma) absorbite, formarea unor macroradicali în catenele celulozei poate induce fie degradări ulterioare, fie reticulări în zonele cristaline sau amorfe la durate scurte de tratament inducând o creștere aparentă a cristalinității. Totodată prezența ligninei poate induce absorbții în zona

200-440 nm, ceea ce va crește probabilitatea formării de macroradicali și de inițiere a unui proces de fotooxidare a lanțurilor de celuloză, având drept rezultat creșterea indicelui de galben.

- Modificările de cristalinitate ale materialelor celulozice au fost evidențiate urmărind variația indicelui de cristalinitate, valorile fiind obținute pe baza difractogramelor înregistrate pe durata tratamentului higrotermic, combinat – higrotermic și UV – și la iradiere gamma. Suplimentar, pentru caracterizarea modificărilor survenite au fost calculate contribuțiile fiecărui plan cristalografic la indicele de cristalinitate și dimensiunile cristalitelor pentru celulozele studiate.
- Investigațiile prin difracție cu raze X (XRD) au confirmat faptul că materialele textile din *bumbac* sunt afectate de expunerea prelungită la lumina UV, pe când materialele textile din *câneapă* și *in* sunt afectate atât de tratamentul higrotermic, cât și de tratamentul combinat higrotermic și UV sau cel de iradiere.
- Rezultatele obținute la difracția cu raze X și prin spectroscopie FTIR recomandă ca materialele textile de tipul celor studiate să fie păstrate în condiții cât mai ferite de expunerea UV, iar dacă sunt supuse unui tratament de iradiere cu radiații gamma, se recomandă o doză de cel mult 10 kGy.
- Studiul stabilității termice a celor trei tipuri de materiale textile celulozice a demonstrat influența următorilor factori: durata tratamentului higrotermic și intensitatea procesului de iradiere. Modificările principalelor caracteristici termogravimetrice sunt mai evidente pentru probele tratate higrotermic la o durată de 120 h. Stabilitatea termică a acestora scade ușor față de ceea a probelor de referință.
- Descompunerea termică a celulozei presupune intervenția simultană a două procese concurente: depolimerizarea printr-un mecanism radicalic și termooxidarea, atmosfera în care are loc descompunerea va influența un proces sau altul. Valoarea energiilor de activare permite stabilirea procesului dominant. Valoarea mai ridicată a energiei de activare sugerează că procesul de depolimerizare este mai intens decât cel de termooxidare.
- Stabilitatea termică a materialelor textile analizate este influențată de compoziția fibrelor. Rezultatele obținute demonstrează o mai bună termostabilitate a *bumbacului* decât cea a *cânepii* și *inului*, care conțin pe lângă celuloză și lignină și hemiceluloze.
- Efectele tratamentului higrotermic și al expunerii la radiații gamma asupra proprietăților la întindere a firelor celulozice din *bumbac*, *in* și *câneapă* sunt influențate de tipul de fibre textile și de tehnica de obținere a firelor. Pentru corelarea principalilor parametri ai proceselor de degradare higrotermică și radiolitică au fost întrebuintate prelucrarea statistică a datelor experimentale și modelarea matematică a comportării reologice a materialelor celulozice. Pe baza analizelor fizico-mecanice, pentru conservarea materialelor textile din fibre celulozice se recomandă o expunere la doze totale de iradiere sub valoarea de 15 kGy.
- Formarea compușilor cromofori sub influența temperaturii și a iradierii determină modificarea caracteristicilor optice ale materialelor celulozice testate (variarea diferenței de culoare, creșterea indicelui de galben și scăderea indicelui de alb). Îmbătrânirea termică și iradierea determină ușoare diferențieri, proporționale cu durata tratamentului, cu lungimea de undă a radiației și doza de iradiere.
- Prin analiza XRF a petelor colorate de pe textilele etnografice s-a identificat o concentrație crescută a unor elemente ca: Fe, Cu, Zn provenind din accesorii metalice și coloranții folosiți pentru vopsirea firelor textile utilizate la realizarea decorului (Cr), cu rol important în accelerarea proceselor de deteriorare a suportului celulozic, mai ales în cazul unui microclimat impropriu. În același timp, informațiile obținute pot oferi o metodă de încădrare în timp a pieselor nedatate

ACTIVITATE ȘTIINȚIFICĂ

I. Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI

1. **Olaru, A.**, Geba, M., Vlad, A.M., Ciovică, S. 2013a. *Metallic accessories on ethnographic textiles deterioration problems*, in European Journal of Science and Theology, 9(3), p. 177-186, ISSN 1842 – 8517, Factor de impact: 0.389.
2. **Olaru, A.**, Leon, A.L., Geba, M., Ursescu, C.M., Lisă, G., Ciovică, S. 2013b, *Changes in cellulose materials from heritage textiles during ageing treatments*, in European Journal of Science and Theology, 9 (6), p. 179-188, ISSN 1842 – 8517, Factor de impact: 0.389.
3. Geba, M., Lisa, G., Ursescu, C.M., **Olaru, A.**, Spiridon, I., Leon, A.L., Stanculescu, I., *Gamma Irradiation of Protein-Based Textiles for Historical Collections Decontamination*, in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, DOI: 10.1007/s10973-014-3988-8, Factor de impact: 1.982.

II. Lucrări științifice publicate în reviste de specialitate de circulație națională

1. **Olaru, A.** 2000. *Organizarea depozitului de scoarțe la Muzeul Etnografic al Moldovei din Iași*, în „Revista Muzeelor”, nr. 1-3, tom 36, București, p. 125-126.
2. **Olaru, A.** 2001a. *Soluții de depozitare a patrimoniului la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în „Anuarul Muzeului Etnografic al Moldovei”, I, Editura Junimea, Iași, p. 309-316.
3. **Olaru, A.** 2001b. *Problematika depozitării textilelor etnografice – colecția de ștergare*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, Editura Trinitas, Durău, p. 101-111.
4. **Olaru, A.**, Ropot, R. 2002. *Preocupări jărănești pentru conservarea obiectelor din fibre textile*, în „Anuarul Muzeului Etnografic al Moldovei”, II, Editura Documentis, Iași, p.321-334.
5. **Olaru, A.** 2003. *Considerații privind conservarea textilelor*, în „Buletinul Centrului de Restaurare-Conservare”, Casa Editorială Demiurg, Iași, I(1), p. 82-88.
6. **Olaru, A.** 2010a. *Considerații privind ambalarea textilelor etnografice la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, vol. X, Editura Doxologia, Iași, p. 157-171.
7. **Olaru, A.** 2010b. *Cercetări privind coloranții naturali utilizați pentru vopsirea textilelor etnografice la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, vol. X, Editura Doxologia, Iași, 172-181.
8. Geba, M., Vlad, A.M., **Olaru, A.**, Brăilean, M., Ursescu C.M., Lăcătușu, C. 2012. *Studii de caz privind starea de conservare a bunurilor de patrimoniu etnografic de natură organică (textile și piele): tip, degradări, contaminare*, în „Buletinul Centrului de Restaurare-Conservare”, ISSN 1841- 4141, X(1), Iași, p. 21-46.
9. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G. 2013. *Aplicarea analizei termice în examinarea degradării textilelor din in/ Application of thermal analysis to the examination of the degradation of flax textiles*, în RESTITUTIO, Buletin de conservare-restaurare /Conservation-restauration bulletin/, București, ISSN 2065-2992, nr. 7, p. 201-205.
10. **Olaru, A.**, Leon, A.L., Geba, M., Stanculescu, I., *IPM strategy applied to textiles made from cellulose fibers*, in Bul. Inst. Polit. Iași (sub tipar).

III. Studii publicate, în rezumat, în volumele unor manifestări științifice

1. Ursescu, C.M., **Olaru, A.**, Ciovică, S. 2011, *Thermal analysis in the study of cellulose-based materials from cultural heritage*, in Book of abstracts 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC1), Rotaru, A., Ștefănescu, O., Popescu, C. (eds.), Craiova, ISBN 978-606-11-1893-9, p. 208.
2. Geba, M., Vornicu, N., **Olaru, A.**, Lisa, G., Brăilean, M., Ursescu, C.M. 2013. *Biodegradation of cultural heritage made of cellulose and protein based materials*, in Proceedings of the International Conference on IPM in museums, archives and historic houses, Querner, P., Pinniger, D., Hammer, A. (eds.), Vienna, p. 260-269.
3. Geba, M., Lisă, G., **Olaru, A.**, Spiridon, I., Leon, A.L., Ursescu, C.M., Stănculescu, I., Ciovică, S. 2013. *Degradation assessment of cellulose textiles from cultural heritage collections*, in Book of abstracts 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2), Rotaru, A., Matulis, D. (eds.), Vilnius, Lithuania, ISBN 978-3-940237-33-0, p. 138.
4. Geba, M., Lisă, G., **Olaru, A.**, Spiridon, I., Leon, A.L., Ursescu, C.M., Stănculescu, I. 2013. *Studies concerning the degradation of protein textile artifacts*, in Book of abstracts 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC2), Rotaru, A., Matulis, D. (eds.), Vilnius, Lithuania, ISBN 978-3-940237-33-0, p. 382.

5. **Olaru, A.**, Geba, M., Lisă, G., Leon, A.L., Ciovică, S. 2013. *Evaluarea tratamentului de iradiere cu radiații gamma a textilelor etnografice din bumbac*, în volum bilingv Conferința internațională „Materie și materiale în/pentru restaurarea-conservarea patrimoniului” (MATCONS) (ediția a III-a), Gheorghe, S.V. (coord.), Editura AIUS, Craiova, ISBN 978-606-562-346-0, p. 201-203.
6. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Spiridon, I., Leon, A.L., Stănculescu, I., Ciovică, S. 2013, *Research of cellulose based textiles from cultural heritage after gamma irradiation*, Abstracts 6th International Congress „Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin”, Atena, Grecia, Editore VALMAR – Roma, ISBN 978-88-97987-01-7, p. 193.
7. Geba, M., Rusu, D., **Olaru, A.**, *Colorimetric study of the post-processing effect due to artificial aging and gamma irradiation of cotton*, in: Cuzman, O.A., Manganelli Del Fà, R., Tiano, P. (eds.), Proceedings book of VIth European Symposium on Religious Art, Restoration & Conservation, Florence, Italy, 9-11 June 2014, p. 115-117.

IV. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE, CONFERINȚE, SIMPOZIOANE

a) internaționale

1. **Olaru, A.**, Geba, M., Vlad, A.M., Ciovică, S., *Cercetarea componentelor metalice întâlnite în textilele etnografice din zona Moldovei prin spectrofotometrie XRF*, Conferința internațională „Materie și materiale în/pentru restaurarea și conservarea patrimoniului” (MATCONS 2011), august 2011, Muzeul Olteniei, Craiova (poster).
2. Ursescu, C.M., **Olaru, A.**, Ciovică, S., *Thermal analysis in the study of cellulose-based materials from cultural heritage*, 1st Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC1), Universitatea din Craiova, septembrie 2011 (poster).
3. **Olaru, A.**, Ciovică, S., Vlad, A.M., Geba, M., *Metallic Accessories on Ethnographic Textiles – Deterioration Problems*, IVth European Symposium on Religious Art, Restoration and Conservation, Iași, mai 2012 (poster).
4. Geba, M., **Olaru, A.**, Brăilean, M., Vlad, A.M., Ursescu, C.M., Rusu, D., *Biodegradation of cultural heritage made of cellulose and protein based materials*, International Conference on IPM in museums, archives and historic houses, Vienna, Austria, iunie 2013 (poster).
5. Geba, M., Lisă, G., **Olaru, A.**, Spiridon, I., Leon, A.L., Ursescu, C.M., Stănculescu, I., Ciovică, S., *Degradation assessment of cellulose textiles from cultural heritage collections (oral presentation)*, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius, Lithuania, august 2013 (prezentare orală).
6. Geba, M., Lisă, G., **Olaru, A.**, Spiridon, I., Leon, A.L., Ursescu, C.M., Stănculescu, I., *Studies concerning the degradation of protein textile artifacts*, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius, Lithuania, august 2013 (poster).
7. **Olaru, A.**, Geba, M., Lisă, G., Leon, A.L., Ciovică, S., *Evaluarea tratamentului de iradiere cu radiații gamma a textilelor etnografice din bumbac*, a treia conferință internațională „Materie și materiale în/pentru restaurarea-conservarea patrimoniului” (MATCONS), Craiova, octombrie 2013 (poster).
8. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Spiridon, I., Leon, A.L., Stănculescu, I., Ciovică, S., *Research of cellulose based textiles from cultural heritage after gamma irradiation*, 6th International Congress „Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin”, Atena, Grecia, octombrie 2013 (prezentare orală).
9. **Olaru, A.**, Leon, A.L., Geba, M., Stănculescu, I., *IPM strategy applied to textiles made from cellulosic fibers*, Simpozionul Internațional TECHNICAL TEXTILES PRESENT AND FUTURE, Iași, octombrie 2013 (prezentare orală).
10. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Spiridon, I., Ursescu, C.M., Stănculescu, I., Vlad, A.M., *Evaluation of degradation of cellulosic textiles of museum collections after irradiation*, 1st International workshop nuclear techniques for study and preservation of cultural heritage, National Library of Physics, Măgurele – Ilfov, noiembrie 2013 (prezentare orală).
11. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Ursescu, C.M., Spiridon, I., Stănculescu, I., *Studies on irradiation conservation of cultural heritage proteic type textiles*, 1st International Workshop Nuclear Techniques for Study and Preservation of Cultural Heritage, National Library of Physics, Măgurele – Ilfov, noiembrie 2013 (prezentare orală).
12. Geba, M., Rusu, D., **Olaru, A.**, Măluțan, Th., *Colorimetric study of the post-processing effect due to artificial aging and gamma irradiation of cotton*, VIth European Symposium on Religious Art, Restoration & Conservation, Florence, Italy, iunie 2014 (prezentare orală).
13. Ursescu, C.M., **Olaru, A.**, Geba, M., Măluțan, Th., *Crystallinity in cellulose-based textiles following gamma rays exposure. An ATR - FTIR estimation*, Second International Workshop Nuclear Techniques for Cultural Heritage Study and Preservation, Măgurele – Ilfov, iunie 2014 (prezentare orală).

b) naționale

1. **Olaru, A.**, *Considerații privind depozitarea textilelor etnografice – scoarțe*, Simpozionul Internațional „Știința, tehnica și arta conservării și restaurării patrimoniului cultural”, Iași, august 1998 (prezentare orală).
2. **Olaru, A.**, *Organizarea depozitului de scoarțe la Muzeul Etnografic al Moldovei*, Sesiunea Națională de conservare, investigare și cercetare a patrimoniului mobil și imobil, Bran, septembrie 1998 (prezentare orală).
3. **Olaru, A.**, *Soluții privind depozitarea patrimoniului la Muzeul Etnografic al Moldovei*, Sesiunea Națională de conservare-restaurare, Ploiești, octombrie 1999 (prezentare orală).
4. **Olaru, A.**, *Probleme ale conservării pieselor de costum popular*, Sesiune de comunicări, Vaslui, noiembrie 1999 (prezentare orală).
5. **Olaru, A.**, *Problematika depozitării textilelor etnografice - colecția de ștergere* Simpozionul Internațional Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural, Durău, septembrie 2001 (prezentare orală).
6. **Olaru, A.**, *Aspecte ale conservării pieselor de costum popular cu paiete și fir metalic*, Sesiunea Națională și Salonul Național de Conservare – Restaurare, Bușteni, noiembrie 2002 (prezentare orală).
7. **Olaru, A.**, *Considerații privind depozitarea textilelor etnografice – costum popular*, Sesiunea națională Tehnici de expunere, conservare și protecție a patrimoniului cultural național, Tulcea, octombrie 2003 (prezentare orală).
8. **Olaru, A.**, *O tematică nouă și o problemă veche: starea de conservare a patrimoniului Muzeului Etnografic al Moldovei*, Colocviul de etnografie, ediția a VI-a, Muzeul Țării Oașului, Negrești-Oaș, mai 2005 (prezentare orală).
9. Geba, M. A. Ioniuc, L. Stratulat, V. D. Manea, C. M. Ursescu, D. Sălăjan, **Olaru, A.**, L. Chiriță, N. Vornicu, C. Bibire, R. Diaconescu, *Studii și cercetări privind elucidarea mecanismelor de deteriorare a obiectelor de patrimoniu și evaluarea efectelor obținute la conservarea cu noi compuși organici*, Sesiunea Națională Conservare – Restaurare, Vălenii de Munte, noiembrie 2008 (prezentare orală).
10. **Olaru, A.**, Geba, M., Vlad, A.M., Ciovică, S., *Accesoriile metalice folosite pentru decorarea textilelor etnografice din zona Moldovei. Identificare prin fluorescența de raze X*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VIII-a, „Materiale și procese inovative”, Iași, noiembrie 2011 (poster).
11. **Olaru, A.**, Geba, M., Vlad, A.M., Ciovică, S., *Patrimoniul etnografic. Materiale celulozice. Factori de degradare*, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, ediția a VIII-a, „Materiale și procese inovative”, Iași, noiembrie 2011 (poster).
12. Geba, M. Vlad, A.M., **Olaru, A.**, M. Brăilean, *Studii de caz privind starea de conservare a bunurilor de patrimoniu etnografic de natură organică (textile și piele): tip, degradări, contaminare*, Sesiunea Națională de comunicări științifice „ISTRO-PONTICA”, Tulcea, septembrie 2012 (prezentare orală).
13. Geba, M., Vlad, A.M., **Olaru, A.**, *Deteriorarea patrimoniului textil etnografic sub influența materialelor de ornamentare*, Simpozionul Bucovina. File de Istorie, ediția a XIV-a, Secțiunea Conservare – Restaurare, Suceava, noiembrie 2012 (prezentare orală).
14. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Stănculescu, I., *Aplicarea analizei termice în examinarea degradării textilelor din in*, CONScience – Conferința Națională de Conservare – Restaurare „Doina Darvas”, ediția a VII-a, *Bunele practici în cunoașterea și conservarea patrimoniului național – necesitate și utilitate*, București, noiembrie 2013 (prezentare orală).
15. Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G., Leon, A.L., Vlad, A.M., *Evaluarea tratamentului de iradiere cu radiații gamma la textilelor etnografice din câneapă*, Simpozionul Bucovina - File de Istorie, secțiunea Conservare și Restaurare, Suceava, noiembrie 2013 (prezentare orală).

V. PROIECTE DE CERCETARE NAȚIONALE

1. „Conservarea – restaurarea patrimoniului mobil”, în parteneriat cu Departamentul IRASM al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară “Horia Hulubei” din București, Membru în colectiv, specialist conservator, 2001-2002. *Premiul Iosif Korodi*, în anul 2002, pentru Proiectul „Conservarea – restaurarea patrimoniului mobil”, acordat de Ministerul Culturii și Cultor pentru Patrimoniul Cultural Național.
2. „Studii și cercetări privind elucidarea mecanismelor de deteriorare a obiectelor de patrimoniu și evaluarea efectelor obținute la conservarea cu noi compuși organici” (NIKA), ANCS-PN II – PARTENERIATE ÎN DOMENII PRIORITARE, Membru în colectiv, expert conservator, 2007-2010.
3. Proiectul de cercetare: „Îmbunătățirea calității mediului de lucru în depozitele de patrimoniu cultural. Validarea tratamentului bunurilor culturale textile și din piele cu radiații gamma” (TEXLECONS), PN II – PARTENERIATE ÎN DOMENII PRIORITARE, Membru în colectiv, expert conservator, 2012-2015.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abdel-Kareem, O. 2005. *The long-term effect of selected conservation materials used in the treatment of museum artefacts on some properties of textiles*. Polym Degrad Stab, 87: 121-123.
- Abdel-Kareem, O., Al-Saad, Z. 2007. *Conservation Strategy of Metal Embroidery Threads in Textile Objects in Museum of Jordanian Heritage*, International Conference on Conservation Strategies for Saving Indoor Metallic Collections (CSSIM), Cairo- Egypt 25/ 2-1 3, 2007: 23-30
- Abdullah, S.S., Yusup, S., Ahmad, M.M., Ramli, A., Ismail, L. 2010. *Thermogravimetry Study on Pyrolysis of Various Lignocellulosic Biomass for Potential Hydrogen Production*, in Int J Chem Biol Eng, 3(3): 137-141.
- Adamo, M., Magaouda, G. 2003. *Susceptibility of cellulose to attack by cellulolytic microfungi after gamma irradiation and ageing*, in Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material, 24(3): 145-151.
- Aggarwal, P., Dollimore, D., 1997. *Thermal Studies on the Combustion Process of Treated and Untreated Cellulose*, in Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques, A. T. Riga, G. H. Patterson (ed.), ASTM Special Technical Publications Series, 1326, West Conshohocken: 29-44.
- Ahmed, H.E. 2014. *A new approach to the conservation of metallic embroidery threads in historic textile objects from private collections*, in International Journal of Conservation Science, 5 (1): 21-34.
- Antal, M.J. Jr., Friedman, H.L., Rogers, F.E. 1980. *Kinetics of Cellulose Pyrolysis in Nitrogen and Steam*, in Combustion Science and Technology, 21: 141-152.
- Appelbaum, B. 2007. *Conservation treatment methodology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, Elsevier.
- Asandei, N., Grigoriu, A. 1983. *Chimia și structura fibrelor*, Editura Academiei Române, București.
- Avram D. 2005 *Structura firelor*, Editura Performantica, Iași.
- Baccaro, S., Carewska, M., Casieri, C., Cemmi, A., Lepore A. 2013. *Structure modifications and interaction with moisture in γ -irradiated pure cellulose by thermal analysis and infrared spectroscopy*, in Polymer Degradation and Stability 98: 2005-2010.
- Baldinger T., Moosbauer J., Sixta H. 2005. *Supermolecular structure of cellulosic materials by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) calibrated by WAXS and ^{13}C NMR*, Internal report from LENZING AG, A-4860 Lenzing, Austria: 15-17.
- Baranski A., Konieczna-Molenda A., Lagan J.M., Proniewicz L.M. 2003. *Catastrophic room temperature degradation of cotton cellulose*, in Restaurator, 24: 36-45.
- Belyakova L.A. 1960. *Gamma radiation as a means of disinfection of books against spores of mould fungi*, Mikrobiologiya, 29, p.762-765
- Bílková, L. 2012. *Application of infrared spectroscopy and thermal analysis to the examination of the degradation of cotton fibers*, in Polym. Degrad. Stab., 97: 35-39.
- Bodîrlau R., Teaca, C-A, Spiridon, I. 2010. *Influence of Ionic Liquid on Hydrolyzed Cellulose Material: FT-IR spectroscopy and TG-DTG-DSC analysis*, in International Journal of Polymer Anal. Charact, 15: 460-469.
- Boersma, F., Brokerhof, A. W., Tegelaers, J., Berg, van den S. 2007. *Unravelling Textiles. A Handbook for the Preservation of Textile Collections*, Archetype Publications, London: 21-121.
- Bolnot, F., Carlier, V. 1984. *Les radiation ionisantes; leur effets sur les causes d'alteration des aliments*, Rev. Tech. Vét. Alim., 3: 23-35.
- Bordeianu, L., Gribincea, V. 2002. *Fibre textile*, Editura Performantica, Iași.
- Borsa, J., Toth, T., Takacs, E. 2003. *Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose*, in Radiat Phys Chem. 2003;67:509-12.
- Bouchard J., Méthot M. and Jordan B. 2006. *The effects of ionizing radiation on the cellulose of woodfree paper*, Cellulose, 13, 5: 601-610.
- Butterfield, F.J. 1987. *The potential long-term of gamma irradiation on paper*, in Studies in conservation, 32 (4): 181-191.
- Calvini P., Gorassini A., Merlani A.L. 2007. *Autocatalytic degradation of cellulose paper in sealed vessels*, in Restaurator, 28: 47-54.
- Calvini P., Gorassini A., Merlani A.L. 2008. *On the kinetics of cellulose degradation: looking beyond the pseudo zero order rate equation*, in Cellulose, 15: 193-203.
- Calvini: 2005. *The influence of levelling-off degree of polymerisation on the kinetics of cellulose degradation*, in Cellulose, 12: 445-447.
- Cauzzi, D., Chiavari, C., Martini, C., Prandstraller, D. 2006. *Fili in rame argentato dall'abito di gala della duchessa Maria Luigia di Parma (1791-1847): indagini sulla tecnologia di produzione e sullo stato di conservazione*, in Metallurgia Italiana, 98 (9): 25-32.
- Chrissafis K. 2009. *Kinetics of thermal degradation of polymers*, in J. Therm. Anal. Calorim., 95: 273.
- CIE DS 014-4.3/E:2007. *Colorimetry, Part 4: CIE 1976 L*a*b* COLOUR SPACE*, CIE Central Bureau, Vienna, Austria.
- Ciglanská, M., Čepčan, M. 2012. *Viscometry determination of the kinetic of degradation of iron-gall inks*, Acta Chimica Slovaca, 5 (2): 126-130.
- Ciolacu, D., Ciolacu, F., Popa, V.I. 2011. *Amorphous cellulose – structure and characterization*, in Cellulose Chem. Technol., 45(1-2): 13-21.

- Code of Ethics and Guidance for Practice of the Canadian Association for Conservation of Cultural Property and of the Canadian Association of Professional Conservators. Third edition 2000, Reprinted 2009. Ottawa, Ontario.
- Cojocaru N., Clocotici V., Dobra D. 1986. *Metode statistice aplicate în industria textilă*, Editura Tehnică, București.
- Ding, H.Z., Wang, Z.D. 2008. *On the degradation evolution equations of cellulose*, in Cellulose, 15: 205-224.
- Dollimore D., Hoath J. M. 1981. *The application of thermal analysis to the combustion of cellulose*, in Thermochimica Acta, 45: 87-102.
- Emsley A.M., Ali M., Heywood R.J. 2000. *A size exclusion chromatography study of cellulose degradation*, in Polymer, 41, 8513-8525.
- Emsley, A.M., Heywood, R.J. 1997. *On the kinetics of degradation of cellulose*, in Cellulose, 4: 1-5.
- Eom, Y., Kim, S., Kim, S.-S., Chung, S.-H. 2006. *Application of Peak Property Method for Estimating Apparent Kinetic Parameters of Cellulose Pyrolysis Reaction*, in J. Ind. Eng. Chem., 12: 846-852.
- Erhardt, D., Tumosa, C.S., Mecklenburg, M.F. 2007. *Applying science to the question of museum climate*, in Muzeum Microclimates, T. Pasfield, K. Borchersen (eds.), National Museum of Denmark: 11-17.
- Falkiewicz-Dulik, M., Janda, K., Wypych, G. 2010. *Handbook of Biodegradation, Biodeterioration, and Biostabilization*, ChemTec Publishing, Toronto.
- Feller R.L., Lee S.B., Bogaard J. 1986. *The kinetics of cellulose deterioration*, in „Historic Textile and Paper Materials. Conservation and Characterization”, Needles H., Zeronian S.H. (eds.) Advances in Chemistry Series 212, Philadelphia, American Chemical Society: 329-346.
- Feller, R.L. 1994. *Accelerated aging: photochemical and thermal aspects*, The Getty Conservation Institute.
- France, F.G. 2010. *Historic Usage and Preservation*, Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications, Edited by Jorg Mussig, John Wiley & Sons, Ltd. *Scientific analysis in the identification of textile materials*, in Scientific Analysis of Ancient and Historic Textiles: Informing Preservation, Display and Interpretation, Postprints, ed. by Janaway, R. and Wyeth, P., Archetype Publications, London, UK: 3-11.
- Freeman E. S., Carroll B. 1958. *The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate*, in J. Phys. Chem., 62: 394.
- Garrote, G., Dominguez, H., Parajó, J.C. 1999. *Hydrothermal processing of lignocellulosic materials*, Holz Roh-Werkst, 57, 191-202.
- Garside P., Wyeth P. 2006. *Polarised-ATR-FTIR characterisation of cellulosic fibres in relation to historic artifacts*, in Restaurator, 25 (4): 249-259.
- Geba M., Ponta C.C., Vlad A-M, Sălăjan D., Neguț C.D. 2011. *Evaluarea impactului conservării prin iradiere asupra patrimoniului cultural din lemn policrom*, Editura Palatul Culturii, Iași.
- Geba, M., **Olaru, A.**, Lisă, G. 2013. *Aplicarea analizei termice în examinarea degradării texturilor din in*, RESTITUTIO, Buletin de conservare-restaurare (Conservation-restoration bulletin): 201-205.
- Geba, M., Vlad A.M., **Olaru, A.**, Brăilean, M., Ursescu C.M., Lăcătușu, C. 2012. *Studii de caz privind starea de conservare a bunurilor de patrimoniu etnografic de natură organică (textile și piele): tip, degradări, contaminare*, în Buletinul Centrului de Restaurare-Conservare, Iași, X(1): 21-46.
- Giuntini, C. 2010. *Ethnographic garments. Evolution of exhibition display in response to curatorial interpretation*, in Textile Conservation. Advances in Practice, Frances Lennard & Patricia Ewer (eds.), Elsevier Ltd., Italy
- Grad, M.E., Simu, G.M., Muntean, S.G., Lupea, A.X. 2007. *Sinteza, caracterizarea și studiul de culoare în spațiul color CIELAB ale unor coloranți disazoici simetrici derivați ai acidului 4,4'-diaminostilben-2, 2'-disulfonic*, în Revista de Chimie, 58 (2), București: 214-217.
- Gribincea, V. 2007. *Fibre textile naturale*, Editura Performantica, Iași.
- Gribincea, V. 2007. *Fizico-chimia și proprietățile fibrelor textile*, partea a II-a, Editura Performantica, Iași.
- Gribincea, V. 2008. *Fibre textile*, Editura Performantica, Iași.
- Gribincea, V., Bordeianu, L. 2002. *Fibre textile. Proprietăți generale*, Editura Performantica, Iași.
- Grigoriu, AM, Luca, C., Lisă, G., Grigoriu, A. 2009. *On the thermal stability of flax fabrics grafted with monochlorotriazinyl-β-cyclodextrin and treated with cinnamic derivatives*, in Cellulose Chem. Technol. 43 (4-6): 153-161.
- Guichen, G. 1995. *La conservation préventive: un changement profond de mentalité*, en Cahiers d'étude, ICOM-CC. http://archives.icom.museum/study_series_pdf/1_ICOM-CC.pdf.
- Guichen, G. 2009. *O jumătate de secol de conservare preventivă*, în Tendințe în conservarea preventivă, Guttman, M. (ed.), Sibiu: 9-15.
- Gunn M. 2008. *Désinsectiser les collections*, La Lettre de l'OCIM, 115: 15-22.
- Guttman, M. 2002. *Studiul firelor metalice*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, IV, Editura Trinitas, Iași.
- Hacke, A.-M., Carr, C.M., Brown, A. 2004. *Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries*, Proceedings of Metal, National Museum of Australia: 415-426.
- Hacke, A.-M., Carr, C.M., Brown, A. 2005. *Characterisation of metal threads in Renaissance tapestries*, in Scientific Analysis of Ancient and Historic Textiles (R. Janaway and P. Wyeth, eds.), Archetype Publications: 71-78.
- Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Bermúdez López, L.M., Bakker, R.R.C. 2010. *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*, BioSynergy project, Energy Research Centre of the Netherlands.

- Havermans J.B.G.A. 2006, *Chemical Interactions between Cultural Artefacts and Indoor Environment*, COST Action D42, 1st Workshop, Braunschweig.
- Hunt R.W.G. 1998. *Measuring Colour*, 3rd Edition, Kingston upon Thames, Fountain Press, West Sussex.
- Hurdur, N., Simionescu, Cr., Schneider, I.A. 1971. *Thermal Degradation of Celluloses. IV. Thermal Degradation of Cellulose Grafted with Acrylic Monomers*, in *Cellulose Chem. Technol.*, 5: 37-44.
- Ionescu-Muscel, I. 1990, *Fibrele textile la sfârșit de mileniu*, Editura Tehnică, București.
- Járo, M. 1984. *The technological and analytical examination of metal threads on old textiles*, in Fourth International Restorer Seminar, Veszprém, Hungary (A. Balázs, ed.): 253-264.
- Járo, M. 2009. *Firele metalice ale „pasmantelor false sau rele” și ale altor textile „de calitate inferioară”*. *Tehnica de confecționare și metode rapide de identificare a firelor metalice compacte pe bază de cupru*, ISIS – Erdélyi Magyar Restaurátor: 125-140.
- Járo, M., Gál, T., Tóth, A. 2000. *The characterization and deterioration of modern metallic threads*, in *Studies in Conservation*, 45(2): 95-105.
- Kamel S., Ali, N., Jahangir, K., Shah, S.M., El-Gendy, A.A. 2008. *Pharmaceutical significance of cellulose: A review*, in *EXPRESS Polymer Letters*, 2 (11): 758-778.
- Kasprzyk H., Wichlacz K. 2004. *Some aspects of estimation of the crystallinity of gamma radiation wood cellulose by FTIR spectroscopy and X-ray diffraction techniques*, *Acta Sci. Pol. Silv. Colendar. Rat. Ind. Lignar*, 3 (1): 73-84.
- Kato K.L., Cameron R.E. 2002. *Structural aspects of the thermally accelerated ageing of cellulose: effect of cellulose source and ageing conditions*, in *Polym. Int.*, 51, 707-714.
- Katušin-Ražem, B., Ražem, D., Braun, M. 2009. *Irradiation treatment for the protection and conservation of cultural heritage artefacts in Croatia* in *Radiation Physics and Chemistry*, 78: 729-731.
- Kavkler, K., Gundel-Cimerman, N., Zalar, P., Demsar, A. 2011. *FTIR spectroscopy of biodegraded historical textiles*, in *Polymer Degradation and Stability*, 96: 574-80.
- Kennedy J. F., Hassan W. H. W., Robson M. 2000. *The induction and control of biodeterioration of cellulosic materials in worldwide heritage*, in *Cellulose Chemistry and Technology*, 34(3-4): 253-260.
- Khan F, Ahmad SR, Kronfli E., 2006. *γ -Radiation Induced Changes in the Physical and Chemical Properties of Lignocellulose*, in *Biomacromolecules* 7(8): 2303-2309.
- Lau, P., Rho, D. 2009. *Des fibres naturelles pour une économie verte*, Institut de recherche en biotechnologie, Canada, 2009, <http://www.nrc-cnrc.gc.ca>.
- Le Roux, J. 2013. *Integrated Pest Management policy at the Louvre museum*, IPM Conference, Vienna: 16.
- Lisă, G. 2008. *Chimie fizică. 2. Cinetică*, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, 2008, [online] <http://www.ch.tuiasi.ro/cercetare/PNCDI/glis/resurse/CursCinetica.pdf>
- Liu, J. 2012. *Mechanisms for Cellulose-reactive Polyvinylamine-graft-TEMPO Adhesive*, McMaster University, Ontario.
- Lojewska, J, Miskowiec, P, Lojewski T, Proniewicz, LM. 2005. *Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: in situ FTIR approach* in *Polym Degrad Stab.* 88: 512-520.
- Machnowski W., Gutarowska B., Perkowski J., Wrzosek H. 2013. *Effects of gamma radiation on the mechanical properties of and susceptibility to biodegradation of natural fibers*. *Textile Research Journal*, 83(1): 44-55.
- Magaudda, G. 2004. *The recovery of biodeteriorated books and archive documents through gamma radiation: some considerations on the results achieved*, in *Journal of Cultural Heritage*, 5: 113-118.
- Mălcomete, O. 1995, *Fibre textile*, Editura Acad. „Gh. Zane”, Iași.
- Mălcomete, O., Blașcu, V., Homutescu, J., *Fibre textile*, Editura Fundației Academice „Gh. Zane”, Iași, 2000.
- Mălcomete, O., Greavu, V., Blașcu, V., Grigoriu, A., Homutescu, J., Bălău, I., Tărăboanță, I. 2003. *Manualul inginerului textilist, Secțiunea I, Fibre textile*, Editura Agir, București.
- Marian, C. 2002. *Considerații generale privind conservarea preventivă a texturilor etnografice*, în „Anuarul Muzeului Etnografic al Transilvaniei”, Cluj.
- Marian, C. 2003. *Considerații privind tensionarea textilelor de patrimoniu. Proprietăți reologice*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, III, Editura Trinitas, Iași: 216-221.
- Matsuo, M., Umemura, K., Kawai, S. 2012. *Kinetic analysis of color changes in cellulose during heat treatment*, *Journal of Wood Science*, 58(2): 113-119.
- Măluțan, Th. 2002. *Metode de analiză și caracterizare a celulozelor*, Rotaprint – Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași.
- Măluțan, Th. 2005. *Studiul modificărilor structurale ale ligninelor prin spectroscopie FTIR cu baleiaj de temperatură*, în *Celuloză și Hârtie*, 54(2): 34-38.
- Măluțan, Th. 2006. *Cercetari privind hidroliza enzimatica a materialelor celulozice*, în *Celuloză și Hârtie*, 55(1): 20-26.
- Măluțan, Th. 2009. *Analiza, modelarea și sinteza proceselor*, <http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/ asmp.htm>
- Măluțan, Th., Popa V.I. 2008. *Chimia celulozei*, Editura Politehnică, Iași.
- Măluțan, Th., Pui, A., Obrocea, P.P. 2002. *Spectroscopia IR a celulozelor obținute prin procedeul sulfat cu aditivi*, în *Celuloză și Hârtie*, 51(4): 17-20.
- Măluțan, Th., Rozmarin, Gh. 1996. *Considerations on the hydrolysis of vegetal tissues*, in *Cellulose Chemistry and Technology*, 30 (3-4): 197-201.
- Măluțan, Th., Stoleriu, A., Dumitraș, D., Krauss, M.L. 1999. *Investigarea polimorfismului structural al celulozelor prin metode fizico-chimice*, în *Celuloză și Hârtie*, 48(4): 3-13.

- Michalski S. 1999. *Setting Standards for Conservation: New Temperature and Relative Humidity Guidelines Are Now Published*, CCI Newsletter, 24 (www.cci-icc.gc.ca).
- Michalski, S. 1994. *A systematic approach to preservation: description and integration with other museum activities*, in Preventive conservation: Practice, theory and research: Preprints of the contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994. International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London: 8-11.
- Michalski, S., 2011. *Le climat dans les musées et le climat mondial: Comment adopter des mesures appropriées aux deux*. <https://cci-icc-gc.academia.edu/StefanMichalski>.
- Michalski, S. 2013a. *Stuffing everything we know about mechanical properties into one collection simulation*. <https://cci-icc-gc.academia.edu/StefanMichalski>.
- Michalski, S. 2013b. *Agent of Deterioration: Light, Ultraviolet and Infrared*, <http://www.cci-icc.gc.ca/resources-research/agentsofdeterioration-agentsdedeterioration/chap08-eng.aspx>
- Mitcham, E.J., Martin, T.A., Zhou, S. 2006. *The mode of action of insecticidal controlled atmospheres*, in Bulletin of Entomological Research, 96: 213-222.
- Moise, I.-V., Bratu, E., Georgescu, R.M., Virgolici, M., Alexandru, M., Neguț, C.D., Cutrubinis, M. 2009. *Sinteza studiilor de caz privind tratamentul cu radiații ionizante pentru documentele de arhivă*, Raport proiect ARCON 92-083/2008, Centrul de Iradiere Tehnologice IRASM, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Fizică și Inginerie Nucleară „Horia Hulubei”, Magurele, 2009.
- Moldoveanu, A. 2011. *Conservarea preventivă a bunurilor culturale*, Ediția a IV-a revizuită și adăugită, Editura Cetea de Scaun, Târgoviște.
- Mostashari, S. M., Baghi, O., Mostashari, S. Z. 2009. *Thermogravimetric analysis of a cellulosic fabric treated with nickel sulfate hexahydrate as a flame-retardant*, in Cellulose Chem. Technol., 43 (1-3): 5-98.
- Mureșan, A. 2013. *Evaluarea culorilor*, curs online Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași, <http://www.tex.tuiasi.ro/biblioteca/carti/CURSURI/>.
- Mureșan, R., Mureșan, A. 2007. *Evaluarea modificărilor de culoare pe materialele tratate în plasmă rece*, în: *Plasma rece în tratamentul materialelor: de la fundamental la aplicații*, M.I. Totolin, M. Neamtu, G.E. Ioanid (eds.), Editura Performantica, Iași: 258-303.
- Nechita, P., Mălușan, Th., Manea, D. 2009. *Studies Regarding the Influence of Separation Method on Physico-Chemical Properties of Microfibrillated Cellulose Structures*, in Buletinul I.P. Iași, fasciculul 2: 55-65.
- Neguț, C.D. 2011. *Studiul REP al defectelor de iradiere γ (Co-60) în materiale solide*, Teză de doctorat, Școala Doctorală de Fizică, Universitatea din București.
- Nelson, M.L., O'Connor, R.T. 1964. *Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part I. Spectra of lattice types I, II, III and of amorphous cellulose*, in J Appl Polym Sci, 8: 1311-1324.
- Nelson, M.L., O'Connor, R.T. 1964. *Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II*, in J Appl Polym Sci, 8: 1325-1341.
- Nemes, K.E. 2005. *Conservarea preventivă: o strategie europeană*, în Revista Muzeelor, București, 2: 110-116.
- Nica-Badea, D. 2010. *Factori și procese implicate în degradarea suporturilor celulozice ale bunurilor culturale*, în *Analele Universității „Constantin Brâncuși” din Târgu Jiu*, Seria Mens Sana, nr. 2: 21-70.
- O'Connor, S., Brook, M.M. 2007. *X-radiography of textiles, dress and related objects*, Butterworth-Heinemann Series in Conservation and Museology, Elsevier Linacre House, Oxford.
- Obrocea, P.P., Mălușan, Th. 2003. *Cercetări asupra stabilității termice a unor celuloze obținute prin procedeul sulfat cu aditivi*, în Celuloză și Hârtie, 52(1): 23-28.
- Oh, S.Y., Yoo, D.I., Shin Y., Kim, H.C., Kim, H.Y., Chung, Y.S., Park, W.H., Youk, J.H. 2005. *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*, în Carbohydr. Res., 340: 2376-2391.
- Olaru, A. 2000. *Organizarea depozitului de scoarțe la Muzeul Etnografic al Moldovei din Iași*, în „Revista Muzeelor”, nr. 1-3, tom 36, București: 125-126.
- Olaru, A. 2001a. *Soluții de depozitare a patrimoniului la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în „Anuarul Muzeului Etnografic al Moldovei”, I, Editura Junimea, Iași: 309-316.
- Olaru, A. 2001b. *Problematika depozitării texturilor etnografice – colecția de ștergare*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, Durău: 101-111.
- Olaru, A. 2003. *Considerații privind conservarea texturilor*, în „Buletinul Centrului de Restaurare-Conservare”, Casa Editorială Demiurg, Iași, I(1): 82-88.
- Olaru, A. 2010a. *Considerații privind ambalarea texturilor etnografice la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în *Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural*, vol. X, Editura Doxologia, Iași: 157-171.
- Olaru, A. 2010b. *Cercetări privind coloranții naturali utilizați pentru vopsirea texturilor etnografice la Muzeul Etnografic al Moldovei*, în „Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural”, vol. X, Editura Doxologia, Iași, 172-181.
- Olaru, A., Geba, M., Vlad, A.M., Ciovică, S. 2013a. *Metallic accessories on ethnographic textiles deterioration problems*, in European Journal of Science and Theology, 9(3): 177-186.
- Olaru, A., Leon, A.L., Geba, M., Ursescu, C.M., Lisă, G., Ciovică, S. 2013b. *Changes in cellulosic materials from heritage textiles during ageing treatments*, in European Journal of Science and Theology, 9 (6): 179-188.
- Olaru, A., Ropot, R. 2002. *Preocupări jărănești pentru conservarea obiectelor din fibre textile*, în „Anuarul Muzeului Etnografic al Moldovei”, II, Editura Documentis, Iași, p.321-334.

- Oprea F. 2006. *Biologie pentru conservarea și restaurarea patrimoniului cultural*, Editura Maiko, București.
- Osawa Z. 1988. *Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer degradation*, in Polym. Degrad. Stab., 20: 203-236.
- Ouajai, S., Shanks, R.A. 2005. *Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments*, in Polym Degrad Stab 89: 327-335.
- Paria, M., Hauser, P.J., Wang, D., Grant, C.S., Oxenham, W. 2010. *Effect of Additive Components on Thermal Stability of Fiber Finishes*, in Textile Research Journal 80(19): 2081-2093.
- Patkus, Beth Lindblom. 1999. *Integrated Pest Management*, NEDCC, Technical Leaflet, <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/3.-emergency-management/3.10-integrated-pest-management>
- Paun, J., Oprea, F., Goldhaar, I. 1978. *Folosirea radiațiilor gamma pentru dezinfecția documentelor de arhivă*, Revista Arhivelor, Bul, 79-82.
- Perkowski, J. 1998. *Gamma radiation and its effects on works of art in disinfection and insect disinfestations* in Biuletyn Informacyjny Konserwatorow Dziel Sztuki, 9: 73-76.
- Pinniger D.B. 2011. *New developments in Pest Management for Collections in Museums and Historic Houses*, Proceedings of the Seventh International Conference on Urban Pests, William H Robinson and Ana Eugenia de Carvalho Campos (editors), Printed by Instituto Biológico, São Paulo, SP. Brazil: 17-21.
- Pinniger, D.B. 2001. *Pest Management in Museums, Archives and Historic Houses*. London: Archetype Publications Ltd.
- Ponta, C.C., Moise, I.V. 1999. *Conservarea bunurilor culturale aflate în arhive și patrimoniul muzeistic prin tehnologii de iradiere*, Editura Horia Hulubei, București.
- Ponta, C.C., Petruc, E.C., Moise, I.V. 2000. *Dezinfectarea cu radiații gamma*, în Peuce, XIII, Tulcea, 81-86.
- Popa, V. I. 1998. *Enzymatic hydrolysis of hemicelluloses and cellulose*, in Polysaccharides: structural, diversity and functional versatility, Edited by Severian Dumitriu, Marcel Dekker Inc., New York: 969-1045.
- Popescu, MC, Stoleriu, A., Popescu, CM, Vasile, C. 2011. *Thermal characterization of lignins*, in COST Action FP0901, January/February, WG/Seminar in Paris, France, http://web.abo.fi/fak/tk/spk/costfp0901/Paris_2011/Presentation/.
- Querner, P., Simon, S., Morelli, M., Fürkranz, S. 2012. *Results from the insect pest monitoring 2010 and implementing an Integrated Pest Management concept in two large Museum collections in Berlin and Vienna*, in International Biodeterioration and Biodegradation, Viena: 1-10.
- Rozmarin, Gh. 1984. *Fundamentări macromoleculare ale chimiei lemnului*, Editura Tehnică, București.
- Rozmarin, Gh., Schneider, H.A., Rusei, D., Darănga, M., Stoleriu, A., Măluțan, Th., Dumitras, E.D., Treimanis, A.P., Danhelka, I. 1997. *O nouă cale de investigare a alomorfilor cristalini ai celulozei: derivatografia termică*, în Celuloză și Hârtie, 46 (2): 35-52.
- Rozmarin, Gh., Surpățeanu, Gh., Măluțan, Th. 1993. *Reactivitatea celobiozei în prezența agenților nucleofili și electrofili*, în Memoriile Secțiilor Științifice ale Academiei Române, S.IV, tomul XVI, 1: 165-171.
- Rozmarin, Gh., Surpățeanu, Gh., Măluțan, Th. 1994. *Study of the Polysaccharides Hydrolysis Mechanism by MNDO Method*, in Cellulose Chemistry and Technology, 28 (4): 359-368.
- Ruland W. 1961. *X-ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering*, in Acta Cryst, 14: 1180-1185.
- Rychly J., Strlic M. 2006. *Degradation and ageing of polymers*, in Ageing and stabilisation of paper, Strlic, M., Kolar, J. (eds.), National and University Library, Ljubljana: 9-23.
- Saha, A.K., Rath, P., Bhatta, D. 2000. *Influence of gamma-irradiation on jute yarn*, in Indian Journal Of Fibre & Textile Research, 25(4): 271-276.
- Sanchez-Jimenez, PE, Perez-Maqueda, LA, Perejon, A, Pascual-Cosp, J, Benítez-Guerrero, M., Criado, JM. 2011. *An improved model for the kinetic description of the thermal degradation of cellulose*, in Cellulose 18(6): 1487-1498.
- Shafizadeh F., Bradbury A.G.W. 1979. *Thermal Degradation of Cellulose in Air and Nitrogen at Low Temperatures*, in Journal of Applied Polymer Science, 23: 1431-1442.
- Sinco: 2000. *The Use of Gamma Rays in Book Conservation*, Abbey Newsletter, 24, 2.
- Siroky, J., Benians, T.A.S., Russell, S.J., Bechtold, T., Knox, J.P., Blackburn, R.S. 2012. *Analysis of crystallinity changes in cellulose II polymers using carbohydrate-binding modules in Carbohydrate Polym*, 89: 213-221.
- Špěrová, M., Kučerík, J., Nasadil, P., Průšová, A. 2012. *A hint on the correlation between cellulose fibres polymerization degree and their thermal and thermo-oxidative degradation*, in Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 110: 71-76.
- Spiridon, I., Teacă, C.-A., Bodîrlău, R. 2010. *Structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulosic materials after pre-treatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis*, in BioResources 6(1): 400-413.
- Sterflinger K., Pinzari F. 2012. *The revenge of time: fungal deterioration of cultural heritage with particular reference to books, paper and parchment*, in Environmental Microbiology, 14(3): 559-566.
- Strlič, M., Kolar J., Scholten S. 2005. *Paper and Durability*, în „Ageing and Stabilisation of Paper”, Strlic M., Kolar, J. (eds.), National and University Library, Ljubljana: 3-8.
- Takacs, E., Wojnarovits, L., Borsá, J. 1999. *Effect of gamma-irradiation on cotton-cellulose*, in Radiat Phys Chem 1999;55:663-666.
- Teselaers, J. 2007. *Light*, in Unravelling Textiles, Archetype Publications, London: 47-61.
- Thygesen A., Oddershede, J., Lilholt, H., Thomsen, A.B., Stahl, K. 2005. *On the determination of crystallinity and cellulose content in plant fibres*, in Cellulose, 12: 563-576.
- Tian, C.M., Shi, Z.H., Zhang, HY, Xu, JZ, Shi, JR, Guo, HZ. 1999. *Thermal Degradation of Cotton Cellulose*, in J Therm Anal Calorim. 55(1): 93-98.

- Tiano P. 2002. *Biodegradation of Cultural Heritage: Decay Mechanisms and Control Methods*, in Ninth ARIADNE Workshop Historic Material and their Diagnostic, ARCCCHIP, Prague.
- Tomida, E. 1972. *Cusăturile și broderiile costumului popular din România*, Editura Tehnică, București.
- Ubhayasekera, W. 2005. *Structural Studies of Cellulose and Chitin Active Enzymes*, Doctoral thesis, Faculty of Natural Resources and Agricultural Sciences Department of Molecular Biology Uppsala.
- Ursecu, C.M. 2011. *Cercetări privind influența cernelurilor și pigmenților asupra stării de conservare a unor manuscrise vechi*, Teză de doctorat, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului.
- Ursecu, C.M. 2012. *Colecțiile muzeale mixte și implicațiile globale ale specificațiilor standardizate asupra stării de conservare a obiectelor*, în Buletinul Centrului de Restaurare-Conservare, ISSN 1841- 4141, X(2): 37-58.
- Van der Sluijs, M.H.J., Church, J.S. 2013. *The effect of quarantine-level gamma irradiation on cotton fibre and its subsequent textile processing performance*, în Textile Research Journal. 83(2): 197-207.
- Vornicu, N., Bibire, C. 2002. *Biodeteriorarea operelor de artă*, Editura Trinitas, Iași.
- Wang, S., Tang, J. 2001. *Radio frequency and microwave alternative treatments for nut insect control: a review*, in International Agricultural Engineering Journal, 10: 105-120.
- Wang, S., Tang, J. 2004. *Radio frequency heating: a potential method for post-harvest pest control in nuts and dry products*, in J Zhejiang Univ SCI 2004 5(10): 1169-1174 .
- Whitmore P., Bogaard J. 1994. *Determination of the Cellulose Scission Route in the Hydrolytic and Oxidative Degradation of Paper*, in Restaurator, 15: 26-45.
- Whitmore P.M., Bogaard J. 1995. *The effect of oxidation on the subsequent oven aging of filter paper*, in Restaurator, 16, 10-30.
- Wouters, J. 2002. *Damage assessment approaches for organic materials in art: simple tests or sophisticated analyses?*, The 5th EC Conference Proceedings, Damage assesement-causes, mechanisms and measurements, Kracow, Poland: 36-42.
- Wu, Y., He, J., Cheng, W., Gu, H., Guo, Z., Gao, S., Huang, Y. 2012. *Oxidized regenerated cellulose-based hemostat with microscopically gradient structure*, in Carbohydrate Polymers 88: 1023-1032.
- Xu, B., Bel: 2009. *Evaluation of color alterations on fabrics by image analysis*, in AATCC Review: 37-42.
- Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., Zheng C. 2007. *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. Fuel, 86: 1781-1788.
- Yang, L., Ragauskas A.J. 2011. *Cellulosic Whiskers in Polyurethanes and Related Materials*, in Advances in diverse industrial applications of nanocomposites, Ed: B. Reddy, InTech, Rijeka: 17-36.
- Young, R., Rowell, R.M. 1986. *Structure, Swelling and Bonding of Cellulose Fibers*, în Cellulose. Structure, Modification and Hydrolysis, N.Y. Wiley Interscience: 91-128.
- Zarubica A.R., Miljkovic M.N. Purenovic M.M., Tomic V.B. 2005. *Colour parameters, whiteness indices and physical features of marking paints for horizontal signalization*, in Facta Universitatis, Series: Physics, Chemistry and Technology, 3(2): 205-216.
- Zervos, S. 2007. *Accelerated ageing kinetics of pure cellulose paper after washing, alkalization and impregnation with methylcellulose*, in Restaurator, 28(1): 55-69.
- Zervos, S. 2010. *Natural and accelerated ageing of cellulose and paper: A literature review in „Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses”*, by Nova Science Publishers.
- Zervos, S., Moropoulou A. 2005. *Cotton cellulose ageing in sealed vessels. Kinetic model of autocatalytic depolymerization*, in Cellulose, 12: 485-496.
- Zhang, X., Yang, W., Blasiak, W. 2012. *Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 96: 110-119.
- Zou, X., Uesaka T., Gurnagul N. 1996. *Prediction of paper permanence by accelerated aging I. Kinetic analysis of the aging process in Cellulose*, 3: 243-267.
- *** ASHRAE. 2011. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Inc (ASHRAE) Atlanta, GA 30329. Handbook – HVAC Applications (SI), Chapter 23, Museums, Galleries, Archives and Libraries, SI Edition Supported by ASHRAE Research, 300-322.
- *** Commission internationale de l'éclairage (CIE). 2004. Control of Damage to Museum Objects by Optical Radiation. CIE Technical Report, 157. Vienna: Commission internationale de l'éclairage.
- *** HunterLab Applications, 8, 15. 2008. [online] <http://www.hunterlab.com>.
- *** United States Environmental Protection Agency, 2012. *Integrated Pest Management (IPM) Principles; Pesticides: Topical & Chemical Fact Sheets*, <http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/ipm.htm>