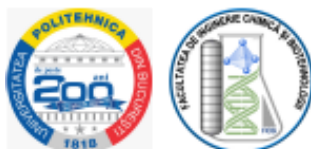


MINISTERUL EDUCAȚIEI

**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
Politehnica București
Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii**



Decizie Senat Nr. 52 din 20.05.2024

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Sisteme analitice integrate de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane

Autor: Elena-Cornelia Mitran (Tănăsescu)

Conducător științific: Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian Radu

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte	Prof. Dr. Ing. Gheorghe NECHIFOR	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Gabriel Lucian RADU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București
Membru	Prof. Dr. Ing. Irinel Adriana BADEA	de la	Universitatea București
Membru	CSI dr. Ing. Alexandra Gabriela ENE	de la	Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Textile și Pielărie București
Membru	Prof. dr. chim. Claudia Maria SIMONESCU	de la	Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București

Cuvinte cheie: sisteme analitice, pesticide, extracția în fază solidă pe suport textil, colecții muzeale

CUPRINS*

MULȚUMIRI	3
INTRODUCERE	4
Obiectivele tezei de doctorat	6
PARTEA I	8
STUDIUL DE LITERATURĂ	
Subcapitolul I.1. Tipuri de fibre textile – scurt istoric	8
I.1.1 Fibre naturale	8
I.1.2 Fibre chimice	10
Subcapitolul I.2. Tipuri de colecții muzeale textile moderne și contemporane	12
I.2.1 Costume tradiționale românești	12
I.2.2 Uniforme militare	13
I.2.3 Uniforme în instituții ale Ministerului Afacerilor Interne	14
Subcapitolul I.3. Riscuri și bune practici de conservare în depozite ce conțin colecții muzeale textile moderne și contemporane	15
I.3.1 Manipularea costumelor și a textilelor	15
I.3.2 Deteriorarea textilelor	15
I.3.3 Depozitarea materialelor textile	17
Subcapitolul I.4. Pesticide	18
I.4.1 Identificarea dăunătorilor	18
I.4.2 Clasificarea pesticidelor și proprietățile fizico-chimice	19
I.4.3 Expunerea la pesticide și principalele boli asociate expunerii	24
I.4.4 Malation, metoxiclor și permetrin	26
Subcapitolul I.5. Metode de extracție, separare și detecție a pesticidelor	31
I.5.1 Metode de extracție	32
I.5.2 Metode de separare și detecție	39
Subcapitolul I.6. Concluzii	45

PARTEA A – II – A	46
CONTRIBUȚII PERSONALE	
Subcapitolul II.1. Optimizarea metodei de separare și cuantificare a pesticidelor	46
II.1.1. Analiza în modul SCAN	46
II.1.2. Analiza în modul SIM	53
II.1.3. Concluzii	55
Subcapitolul II.2. Validare metodă de analiză	56
II.2.1. Studii preliminare de validare	61
II.2.2. Validarea finală a metodei analitice	66
II.2.3. Concluzii	71
Subcapitolul II.3. Dezvoltarea și optimizarea metodei de extracție	71
II.3.1. Dezvoltare extracție în fază solidă pe suport textil (fabric phase sorptive extraction – FPSE)	71
II.3.2. Optimizare metodă de extracție în fază solidă pe suport textil	75
II.3.3. Concluzii	89
Subcapitolul II.4. Interpretarea statistică a datelor experimentale	90
II.4.1. Interpretare statistică	91
II.4.2. Concluzii	102
Subcapitolul II.5. Estimarea incertitudinii de măsurare a sistemului integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane	103
II.5.1. Concluzii	107
PARTEA A – III – A	108
CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVELE CERCETĂRII	
BIBLIOGRAFIE	113
ANEXE	125

*Cuprinsul respectă numerotarea paginilor din teza de doctorat. Totodată, numerele figurilor, tabelor, ecuațiilor și surselor bibliografice din prezentul rezumat corespund celor din teza de doctorat.

MULȚUMIRI

No other animals have ever lighted fires as far as we can tell. In field archeology, a charcoal deposit found in such a location that it could not have been made by a forest fire is taken as conclusive evidence of man. A circular dark disk in the soil five or six feet in diameter is such a find ... With ... modern radioactive dating methods, we can trace man's history.

— Willard Frank Libby [1]

În mod deosebit, mulțumesc pe această cale conducătorului de doctorat, domnului prof. dr. ing. Gabriel-Lucian Radu, pentru sprijinul și pentru răbdarea acordată pe parcursul elaborării acestei lucrări de doctorat. Sub îndrumarea dumneavoastră am trecut prin toate dificultățile, le-am depășit și am obținut un început excelent pentru realizări ulterioare.

Țin să mulțumesc de asemenea membrilor comisiei de îndrumare, și în egală măsură membrilor comisiei de doctorat pentru bunăvoința cu care au examinat lucrarea de față și pentru toate recomandările oferite.

Mulțumiri doresc să adresez de asemenea colegilor de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Textile și Pielărie, București și doamnei Director General dr. ing. Alexandra-Gabriela Ene pentru sprijinul dăruit pe toată perioada cercetărilor derulate în cadrul lucrării de doctorat.

Doresc să mulțumesc în mod deosebit soțului meu, Alexandru, care a crezut în mine și în ce pot realiza. Mulțumesc pentru că ești sprijinul meu și pentru că mă motivezi și mă încurajezi să continui, chiar și atunci când vreau să renunț.

Mulțumesc de asemenea familiei și în mod special părinților mei pentru susținerea necondiționată și pentru dragostea și educația oferită fără de care astăzi nu aș fi devenit omul care sunt atât personal și profesional.

În încheiere, doresc să mulțumesc tuturor celor care m-au ghidat sau mi-au acordat sprijin pentru a finaliza această etapă din viața mea.

INTRODUCERE

Subiectul tezei de doctorat ”**Sisteme analitice integrate de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane**” aduce în prim-plan importanța monitorizării colecțiilor textile din punct de vedere al identificării compușilor toxici ce pot dăuna sănătății umane, dar și mediului înconjurător.

Subiectul propus și prezentat în lucrare evaluează posibilitatea dezvoltării unei noi metode de analiză pentru identificarea și monitorizarea pesticidelor, fără a aduce atingere colecțiilor muzeale textile, ce prezintă fragilitate și deteriorări ca urmare a trecerii timpului.

Piese textile etnografice sunt complexe, atât din punctul de vedere al materialelor componente, cât și din acela al tehnicilor folosite pentru realizarea lor. Acțiunea de conservare a patrimoniului cultural și artistic este în primul rând o problemă de cercetare științifică și apoi de execuție tehnică.

Nu există nicio îndoială cu privire la importanța materialelor textile ca o reflexie a culturilor atât prezente, cât și trecute. Materialele muzeale oferă o multitudine de informații despre culturile antice, despre tehnicile și tehnologiile țesăturilor textile și despre relația acestor obiecte cu utilizarea lor ceremonială și de zi cu zi.

Obiectele textile contaminate cu diferite substanțe toxice (exemplu pesticide) nu reprezintă o problemă cu totul nouă pentru lucrătorii din muzee și nu numai. Toate colecțiile unui muzeu sau ale unor colecționari sunt constituite din materiale organice (cum ar fi textile, piele, pene, lemn, materiale vegetale etc.) vor fi contaminate mai mult decât probabil.

În prezent, deși pericolul dat de eventuala existență a unor pesticide este cunoscut de personalul din muzee și de către cei care se ocupă cu obiectele și colecțiile textile de artă, pot exista cazuri izolate, în muzeele mici sau în casele istorice, în care personalul poate să nu fie conștient de probabilitatea de a fi expuși unor riscuri ce le pot pune în pericol sănătatea.

Un exemplu este dat de materialele textile din mătase, care pot conține arsen și plumb adăugate în timpul procesului de fabricație și pot prezenta un pericol grav pentru sănătate[2]. Plumbul se oxidează rapid într-o pulbere albă fină, pulbere ce poate fi ușor inhalată, ingerată sau conținută în haine[2]. Mai mult decât atât, multe substanțe considerate la un moment dat în trecut sigure, se pot dovedi a fi periculoase astăzi, cum ar fi azbestul[3].

Desigur, există și acele obiecte de colecție tratate în trecut cu diferite pesticide, dar care nu au fost evidențiate în niciun document[3], astfel că pun în pericol sănătatea personalului muzeal și a colecționarilor. Obiectele tratate cu pesticide în momentul achiziției sau colecționarea acestor obiecte deja tratate și care au fost ulterior transferate către muzee, adesea au fost

retratate cu substanțe chimice de către personalul muzeului ca o metodă de prevenire a infestării cu dăunători. Aceste obiecte tratate cu diferite substanțe chimice pot pune în pericol sănătatea oamenilor, însă nu trebuie criticate acțiunile personalului din trecut. Există evidențe clare ale faptului că anumite colecții constituite din material organic, nu ar fi rezistat de-a lungul timpului fără aceste tratamente[4].

Ceea ce se poate face în continuare este realizarea unui mod de protecție a personalului ce manipulează colecțiile și mai mult decât atât: o evaluare a prezenței pesticidelor și posibila îndepărtare a acestora.

Metodele și tehnicile analitice avansate reprezintă o opțiune esențială în domeniul patrimoniului nostru cultural, deoarece oferă mijloacele de investigare a obiectelor cercetate[5,6]. În cazul analizei materialelor antice, moderne și contemporane este foarte importantă păstrarea intactă a artefactelor, întrucât acestea nu pot fi înlocuite, iar consumul sau deteriorarea chiar și a unei mici părți a acestora în scopuri analitice trebuie să fie întreprinsă numai în cazul în care datele nu pot fi altfel obținute.

Există o listă realizată de către Lahanier și colaboratorii săi[7] în care prezintă caracteristicile ideale pe care o metodă analitică ar trebui să le prezinte pentru a putea fi aplicată în analiza obiectelor de patrimoniu:

- să fie nedistructivă;
- să fie rapidă;
- să fie universală – astfel încât materialele și obiectele de diferite dimensiuni și forme să poată fi analizate cu un minim pre-tratament al probei;
- să fie versatilă – astfel încât să permită obținerea de informații compoziționale medii, precum și informații locale ale unor zone mici (de exemplu, de la milimetru la micron) din materiale eterogene;
- să fie sensibilă;
- să fie multi-elementală.

OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Selectarea metodei analitice care conduce la rezolvarea cea mai bună a scopului urmărit[8] este primul pas într-o abordare științifică fundamentală.

În cadrul lucrării s-a avut în vedere dezvoltarea unui sistem analitic integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane pentru evaluarea a trei tipuri de pesticide

ce pot fi prezente în obiectele textile moderne și contemporane: malation, metoxiclor și permetrin.

Determinarea pesticidelor organice poate fi problematică datorită volatilității acestora astfel că alegerea metodei de analiză trebuie făcută având în vedere acest aspect. Cromatografia de gaze este una dintre cele mai utilizate tehnici analitice pentru separarea componentelor organici volatili ce pot fi prezenți în obiectele de artă modernă și contemporană[9,10]. Spectrometria de masă (MS) este o tehnică foarte utilizată de detecție a pesticidelor datorită sensibilității foarte bune și abilității de a furniza informație structurală cu privire la compușii analizați. Totuși, MS ca tehnică independentă nu poate fi utilizată pentru analiza cantitativă și calitativă a amestecurilor complexe, din cauza numeroaselor limitări (de ex: efecte de matrice, dificultatea atribuirii semnalelor din spectrul de masă atâta vreme cât proba este reprezentată de un amestec). Aceste neajunsuri pot fi diminuate sau eliminate prin cuplarea spectrometriei de masă cu cromatografia de gaze.

Principalele contribuții științifice și tehnice originale obținute în urma abordării tematicii au constat în:

- *dezvoltarea unor noi metode de pregătire a probelor* bazate pe extracția în fază solidă pe suport textil a pesticidelor prezente în obiectele textile moderne și contemporane care să asigure reproductibilitate și randamente de recuperare comparabile cu rezultatele tehnicilor de extracție utilizate până acum;
- *optimizarea parametrilor de extracție* (polimeri, timp și temperatură) în funcție de tipul de material textil;
- *dezvoltarea unei metode cromatografice* selective și rapide care să permită cuantificarea cu grad ridicat de reproductibilitate a pesticidelor prezente în obiectele textile moderne și contemporane;
- *optimizarea parametrilor de lucru ai metodei cromatografice* utilizate în separare astfel încât să poată fi obținută o selectivitate cât mai înaltă și reproductibilitate ridicată pentru amestecuri complexe a analiților de interes;
- *validarea unei metode performante de identificare și cuantificare a pesticidelor prezente* în obiectele textile moderne și contemporane.

Aceste studii vor contribui la extinderea cunoașterii științifice în domeniul determinării pesticidelor prezente în obiectele textile moderne și contemporane dar și fundamentarea performanțelor unei metode noi de extracție, separare și detecție a acestor compuși.

Teza de doctorat este dispusă în două părți: **PARTEA I – STUDIUL DE LITERATURĂ și PARTEA A – II – A – CONTRIBUȚII PERSONALE.**

PARTEA I – STUDIUL DE LITERATURĂ cuprinde 5 subcapitole ce acoperă, pe rând, date referitoare la:

Subcapitolul I.1. Tipuri de fibre textile – scurt istoric - Clasificarea tipurilor de fibre textile precum și un scurt istoric legat de apariția și utilizarea acestora:

- fibre naturale vegetale (bumbac, in, iută, cocos, etc.), animale (lână, mohair etc. sau din secreție glandulară (filamente): mătase) sau minerale (de exemplu azbest – interzis în prezent)
- fibre chimice – fibre obținute din polimeri naturali sau sintetici pe cale chimică. Fibrele artificiale sunt produse din polimeri naturali (viscoză, diacetat, cauciuc etc.), iar fibrele sintetice sunt produse din polimeri sintetici (poliamidă, poliester, poliuretan, poliacrilonitril, polipropilenă etc.)

Subcapitolul I.2. Tipuri de colecții muzeale textile moderne și contemporane – Tipurile de colecții muzeale textile moderne și contemporane ce pot fi prezente în muzee, case istorice sau colecții private, structurate astfel:

- Costume tradiționale românești
- Uniforme militare: Uniforme militare în Primul Război Mondial, Uniforme militare în al Doilea Război Mondial, Uniforme militare în perioada postbelică și până astăzi
- Uniforme în instituții ale Ministerului Afacerilor Interne

Subcapitolul I.3. Riscuri și bune practici de conservare în depozite ce conțin colecții muzeale textile moderne și contemporane – Principalele cauze ale degradării pieselor arheologice, metodele de manipulare, dar și de depozitare a costumelor și a materialelor textile[70].

Subcapitolul I.4. Pesticide – Principalii dăunători și importanța cunoașterii biologiei acestora și a mediului înconjurător din cadrul muzeelor pentru a putea preveni eventualele atacuri ale dăunătorilor. Clasificarea pesticidelor și proprietățile fizico-chimice, scurtă istorie a utilizării pesticidelor, precum și expunerea la pesticide și principalele boli asociate expunerii.

Tabel 2. Clasificare în funcție de toxicitate, exprimată ca LD₅₀ (mg/kg)[74]

Grupa	Nivel de toxicitate	LD ₅₀ * (mg/kg din greutatea unui șoarece de laborator)		Tip de etichetă
		Oral	Dermic	
I	extrem de toxice	< 50	<50	roșie
II	puternic toxice	5-50	50-200	verde
III	moderat toxice	50-2000	200-2000	albastră
IV	toxicitate redusă	<5000	-	neagră

*LD₅₀ reprezintă cantitatea de substanță necesară pentru a provoca moartea a 50% dintr-o populație.

Prezentarea substanțelor chimice organice și anorganice identificate ca fiind anterior utilizate în colecțiile muzeale, precum și selecția a 3 pesticide malation, metoxiclor și permetrin și câteva date caracteristice acestor substanțe.

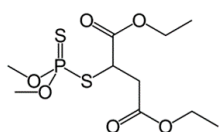


Figura 1. Structură chimică malation (Sursă: File:Malathion.png - <https://en.wikipedia.org>)

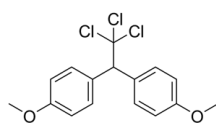


Figura 3. Structură chimică metoxiclor (Sursă: File:Methoxychlor chemical structure.png - <https://en.wikipedia.org>)

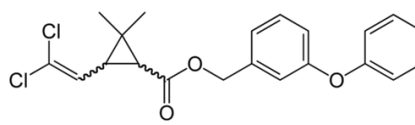
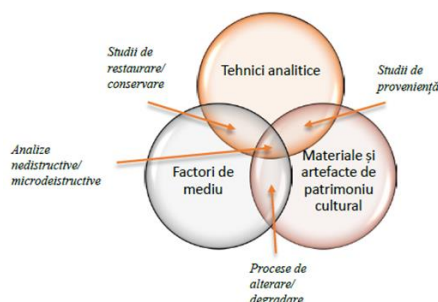


Figura 5. Structură chimică permetrin (Sursă: File:Permethrin-2D-skeletal.png - <https://en.wikipedia.org>)

Tabel 4. Prezentare malation, metoxiclor și permetrin[72]

Denumire	Clasa de pesticid	Status și utilizare	Dăunători	Persistență
Malation	Organofosforic	Se utilizează în continuare	Molii, gândaci, greieri, peștișori de argint	Scăzut-moderată
Metoxiclor	Organoclorurat	Se utilizează în continuare. În unele țări începând cu anul 2000 a fost interzis	Molii, muște	Moderat-crescută
Permetrin	Piretroid sintetic	Se utilizează în continuare	Molii, gândaci, greieri, peștișori de argint	Scăzut-moderată

Subcapitolul I.5. Metode de extracție, separare și detecție a pesticidelor – Câteva direcții de cercetare importante ale metodelor de extracție, separare și detecție a pesticidelor.



Descrierea principalelor metode de extracție utilizate de-a lungul timpului pentru analiza pesticidelor, dar și a altor compuși din colecții muzeale[140] și prezentarea metodei de extracție ce a fost utilizată în partea experimentală: extracția în fază solidă pe suport textil – FPSE[142], un tip de extracție ce combină două moduri de extracție (SPME și SPE) într-un singur

dispozitiv de micro-extracție, un concept unic care permite ca extracția să fie efectuată menținând în același timp caracteristicile de performanță ale extracției, cum ar fi robustețea, specificitatea și eficiența.

Tabel 5. Preparare FPSE (adaptat după Kabir A. și Samanidou V.[146])

Etapa I	Etapa II	Etapa III		
		Acoperire substrat de țesătură cu sol-gel		
Pregătirea substratului de țesătură[147,148]	Pregătire sol-gel pentru acoperirea substratului[149]	Tehnologia de acoperire prin scufundare	Îmbătrânire, condiționare termică și curățare	Tăiere FPSE[150]
Analiți nepolari – țesătură poliester 100%	→ Precursori sol-gel: modificați anorganici/organici	→ Acoperirea țesăturii pretratate cu soluția de sol-gel, de obicei 12 ore la temperatura camerei	Condiționare în atmosferă inertă (de obicei heliu) timp de 24 de ore la 50 °C	Vol. probă <5mL – FPSE cu diametrul de 1 cm
Analiți polari – țesătură bumbac 100% celuloză	Polimer activ anorganic/organic	Uscarea membranei FPSE acoperite în aer, de obicei timp de 1 oră.	Curățarea membranei FPSE.	5 mL < Vol. probă <20 mL –FPSE de 2,5 cm x 2,0 cm
Curățare și activare suprafață material	Sistem de solvent compatibil			
	Catalizator acid și apă			

Tehnicile de separare și detecție, prezentate atât individual, cât și ca sisteme complexe de evaluare a diferitelor substanțe chimice prezente în colecțiile muzeale. Dintre tehnicile prezentate, în partea experimentală s-a utilizat cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă. Pe scurt, GC/MS a apărut ca o tehnică robustă pentru analiza organică a obiectelor de artă și a rămas un instrument standard pentru muzee și laboratoare de patrimoniu cultural până în prezent.

Tabel 8. Tehnici de extracție, separare și detecție a pesticidelor prezente în colecțiile muzeale textile

Tip de probă	Metodă de extracție	Metodă de separare și detecție	Pesticid analizat	LOD	Referință
Artefacte Trib Karuk	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă	GC/MS	p-Diclorbenzen	0,08 ng	[176]
Artefacte Trib Karuk	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă	GC/MS	Naftalină	0,1 ng	[176]
Artefacte Trib Karuk	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă	GC/MS	DDT	0,2 ng	[176]
Obiecte Trib Hupa din California	Extracție solid-lichid cu clorură de metilen	GC/MS	p-Diclorbenzen	10 pg	[177]
Obiecte Trib Hupa din California	Extracție solid-lichid cu clorură de metilen	GC/MS	Naftalină	10 pg	[177]
Obiecte Trib Hupa din California	Extracție solid-lichid cu clorură de metilen	GC/MS	DDT	10 pg	[177]
Obiecte Trib Hupa din California	Extracție solid-lichid cu clorură de metilen	GC/MS	Lindan	10 pg	[177]
Obiecte Trib Hupa din California	Extracție solid-lichid cu clorură de metilen	GC/MS	Timol	10 pg	[177]
Țesătură de lână	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]

Țesătură de bumbac	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]
Țesătură de mătase	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]
Țesătură de ramie	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]
Țesătură bumbac/poliester	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]
Țesătură viscoză-lână	Extracție solid-lichid pe baie de ultrasunete cu acetat de etil: hexan (1:1)	GC/MS	77 pesticide	0,02–0,20 ppm	[178]
Textile ecologice	SPME	GC/MS	Diazinon	0,03 ppb	[178]
Textile ecologice	SPME	GC/MS	Propetamphos	0,03 ppb	[178]
Textile ecologice	SPME	GC/MS	β -Chlorfenvinphos	0,03 ppb	[178]
Textile ecologice	SPME	GC/MS	Malation	0,05 ppb	[178]
Pelerină de ploaie măori	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă, urmată de extracție în acetat de etil	GC/MS	Naftalină	7,1 ppm	[179]
			Timol	0,61 ppm	
			γ HCH	<0,2 ppm	
			p,'p-DDE	0,078 ppm	
			Dieldrin	<1 ppm	
			p,'p-DDD	<0,5 ppm	
p,'p-DDT	<1 ppm				
mantie măori	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă, urmată de extracție în acetat de etil	GC/MS	Naftalină	2,7 ppm	[179]
			Timol	0,61 ppm	
			γ HCH	<0,2 ppm	
			p,'p-DDE	0,035 ppm	
			Dieldrin	3,1 ppm	
			p,'p-DDD	<0,5 ppm	
p,'p-DDT	<1 ppm				
covoraș Tahiti	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă, urmată de extracție în acetat de etil	GC/MS	Naftalină	3,3 ppm	[179]
			Timol	13 ppm	
			γ HCH	<0,2 ppm	
			p,'p-DDE	0,095 ppm	
			Dieldrin	9,8 ppm	
			p,'p-DDD	<0,5 ppm	
p,'p-DDT	<1 ppm				
pânză Tahiti	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă, urmată de extracție în acetat de etil	GC/MS	Naftalină	206 ppm	[179]
			Timol	<0,5 ppm	
			γ HCH	<0,2 ppm	
			p,'p-DDE	<0,03 ppm	
			Dieldrin	<1 ppm	
			p,'p-DDD	<0,5 ppm	
p,'p-DDT	<1 ppm				
covoraș Tonga	Tamponare cu o dischetă de bumbac umezită cu apă,	GC/MS	Naftalină	1,6 ppm	[179]
			Timol	<0,5 ppm	

	urmată de extracție în acetat de etil		γ HCH	<0,2 ppm	
			p,'p-DDE	<0,03 ppm	
			Dieldrin	<1 ppm	
			p,'p-DDD	<0,5 ppm	
			p,'p-DDT	<1 ppm	
			Camfor	7,4 ng	
			Naftalină	10,7 ng	
			Timol	8,4 ng	
Mască din Insulele Strâmtorii Torres	eșantionare în fază de vapori folosind tuburi de prelevare încărcate cu Tenax-TA™	TD-GC-MS	Cloro-naftalină	12,0 ng	[180]
			Diclorvos	2,9 ng	
			Aldrin	52,6 ng	

PARTEA A – II – A – CONTRIBUȚII PERSONALE constă de asemenea în 5 subcapitole și prezintă cercetările experimentale realizate pentru obținerea sistemului analitic integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane. Rezultatele obținute sunt sumarizate astfel:

Subcapitolul II.1. Optimizarea metodei de separare și cuantificare a pesticidelor – Selectarea și optimizarea metodei de analiză a pesticidelor selectate prin testarea a 7 metode din literatura științifică, 2 solvenți și 2 coloane cromatografice. Aceste teste au fost realizate în modul SCAN al spectrometrului de masă și au dus la obținerea unei metode de analiză specifică, dar insuficient de sensibilă.

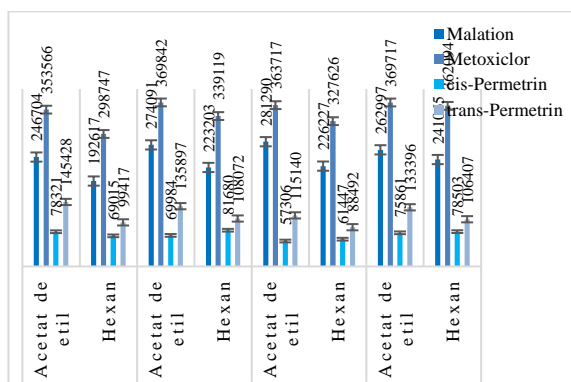


Figura 10. Reprezentare grafică rezultate obținute utilizând coloana DB-35MS

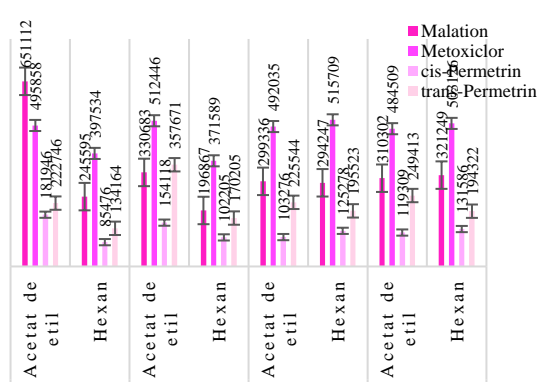
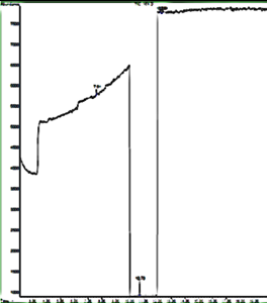

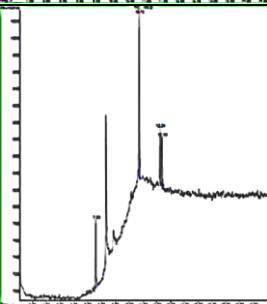
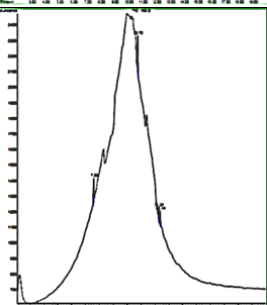
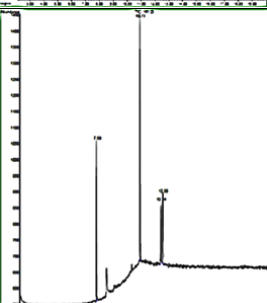


Figura 11. Reprezentare grafică rezultate obținute utilizând coloana ZB-5MSi

Pentru a crește sensibilitatea metodei, s-a optat pentru utilizarea spectrometrului de masă în modul SIM (Selected Ion Monitoring), ce permite colectarea mai multor puncte pe un vârf

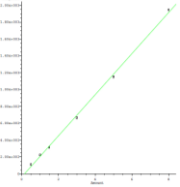
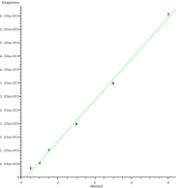
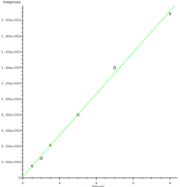
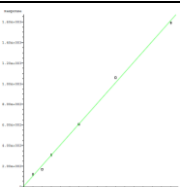
cromatografic, sporind astfel acuratețea și precizia rezultatelor cantitative stabilindu-se astfel metoda de separare și detecție a pesticidelor: malation, metoxiclor și permetrin.

Tabel 12. Cromatograme obținute pentru coloana ZB-5MSi

Metodă	Ioni reprezentativi	Dwell (msec)	Cromatogramă	Observații
Metoda 1	- grup 1 – malation: 32.10, 44, 47, 55.10, 63, 79, 93, 99, 125, 126, 127, 128, 131, 143, 158, 159, 173, 173.10 - grup 2 – metoxiclor: 113.60, 114, 115, 152, 152.10, 153, 153.10, 169, 169.10, 195.10, 212, 212.10, 227, 227.10, 228, 238.10, 274.10, 274 - grup 3 – permetrin: 44, 44.10, 51, 77, 89, 89.10, 91, 91.10, 127, 127.10, 163, 165, 168.10, 183, 183.10, 184, 184.10, 207	50		Picurile cromatografice obținute sunt bine definite, putând fi separate și integrate. Însă, principalul inconvenient al acestei metode este dat de faptul că, atunci când sunt create cele 3 grupuri, se creează o „vale” (o modificare a liniei de bază) în cazul grupului 2 (metoxiclor)
Metoda 2	- malation: 55.10, 63, 79, 93, 125, 127, 143, 158, 173, 173.10 - metoxiclor: 113.60, 152, 152.10, 169, 169.10, 212, 212.10, 227, 227.10, 228 - permetrin: 44, 44.10, 163, 165, 183, 183.10, 184, 184.10, 207	50		Cromatograma este definită, se pot integra compușii de interes, însă se urmărește obținerea unei metode optime, astfel că se continuă optimizarea cu scăderea numărului de ioni
Metoda 3	- malation: 93, 99, 125, 158, 173 - metoxiclor: 152, 212, 227, 227.10, 228 - permetrin: 163, 165, 183, 183.10, 184.10	100		Scăderea numărului de ioni crește sensibilitatea metodei, picurile obținute fiind mult mai bine definite și separate de linia de bază
Metoda 4	- malation: 93, 125, 127, 173 - metoxiclor: 152, 212, 227, 228 - permetrin: 163, 165, 183, 184	200		Parametrii selectați nu sunt adecvați, astfel că se scade parametrul dwell la 50 msec
Metoda 5	- malation: 93, 125, 173 - metoxiclor: 152, 227, 228 - permetrin: 163, 165, 183	50		Cromatograma obținută prezintă picuri separate de linia de bază și bine definite.

Subcapitolul II.2. Validare metodă de analiză – Pentru a demonstra adecvarea la scop a metodei propuse, a fost realizată validarea acesteia prin evaluarea parametrilor de performanță ai metodei analitice. Rezultatele obținute au demonstrat o bună separare a compușilor analizați, selectivitatea metodei fiind evaluată prin 3 metode. De asemenea, precizia rezultată, atât la nivel de repetabilitate, cât și de precizie intermediară a fost foarte bună. Metoda analitică propusă permite atât detecția, cât și cuantificarea la nivelele propuse de concentrație, domeniul de lucru stabilit este adecvat pentru protocolul propus fiind obținut un coeficient de corelare mai mare de 0,9900 pentru toate cele 3 pesticide. Seria de date analizată prezintă un grad de omogenitate ridicat, iar procentul de recuperare a fost de 94,87% pentru metoxiclor, 95,87% pentru malation, 98,27% pentru trans-Permetrin și 98,87% pentru cis-Permetrin.

Tabel 27. Graficul curbei de etalonare, panta drepte și coeficientul de corelare

Pesticid	Graficul curbei de etalonare	Coeficient de corelare, r
Malation		0,9990
Metoxiclor		0,9985
cis-Permetrin		0,9990
trans-Permetrin		0,9985

Subcapitolul II.3. Dezvoltarea și optimizarea metodei de extracție – Dezvoltarea și optimizarea metodei de extracție în fază solidă pe suport textil (FPSE) a fost realizată prin dezvoltarea membranei de extracție și optimizarea metodei de obținere a acesteia, dar și a procesului de extracție a pesticidelor selectate atât din soluții, cât și din probe textile de laborator urmărindu-se în permanență maximizarea rezultatelor obținute. Astfel, extracția în fază solidă pe suport textil obținută a constat în realizarea membranei de extracție compusă

dintr-o soluție polimerică depusă pe un substrat textil din 100% celuloză. Soluția sol-gel a fost obținută din 2,5 g polimer: polietilenglicol (PEG) și PDMS, 2,5 mL trimetoximetilsilan (MTMS), 5 mL solvent: clorură de metilen:acetonă (50/50 : V/V) și 1 mL acid trifluoracetic 5% apă. Timpul de polimerizare al soluției polimerice pe substratul textil a fost stabilit la 30 minute la temperatura camerei, urmat de uscarea la 50°C, în etuvă cu ventilație 20%, în atmosferă standard, timp de 24 ore, spălarea membranei obținute și din nou uscare la 50°C, în etuvă cu ventilație 20%, în atmosferă standard, timp de 1 oră. Un aspect important de menționat este că pentru obținerea membranei de extracție s-a folosit o etuvă disponibilă în general în majoritatea laboratoarelor și o atmosferă standard, comparativ cu metodele întâlnite în literatură, unde uscarea se realizează într-o etuvă "in-house" cu atmosferă inertă – în lucrările existente se folosește heliu, un gaz scump, cu prețuri din ce în ce mai mari. Procesul de extracție a pesticidelor selectate a fost optimizat la: 60 minute în soluție pesticide și 120 minute în acetat de etil pentru PEG, respectiv o extracție de 120 minute în soluție pesticide și 120 minute în acetat de etil pentru PDMS.

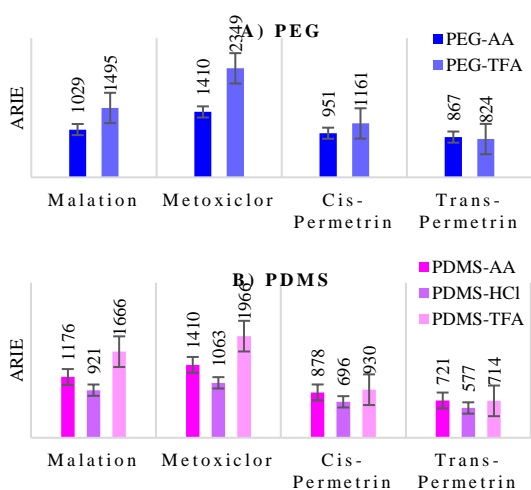


Figura 15. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența catalizatorului acid a) utilizare PEG, b) utilizare PDMS

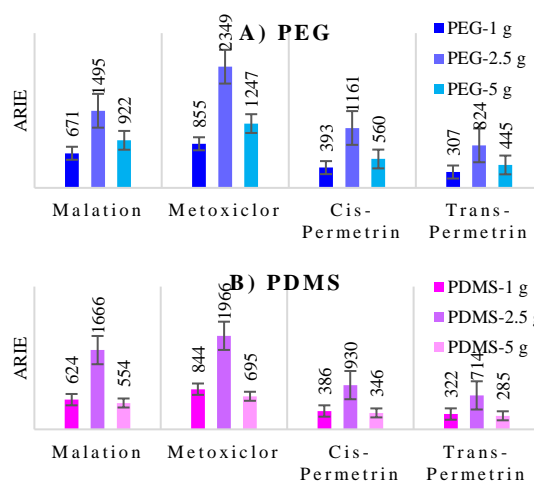


Figura 17. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența cantității de polimer a) utilizare PEG, b) utilizare PDMS

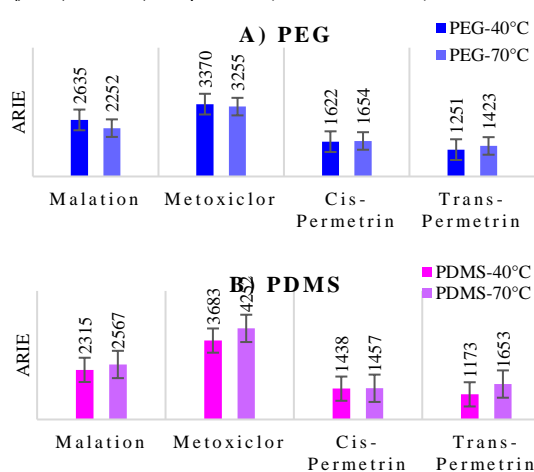
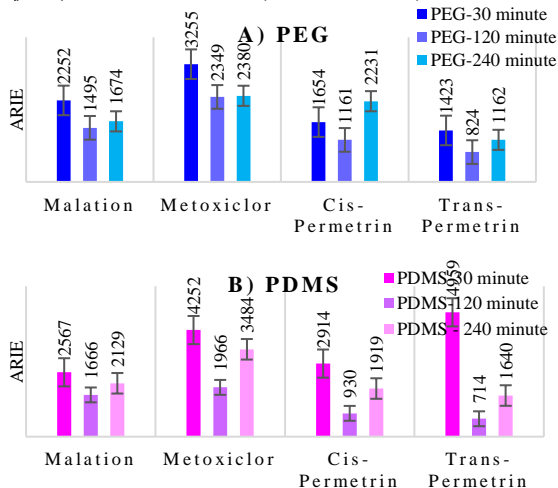


Figura 18. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența timpului de polimerizare a) utilizare PEG, b) utilizare PDMS

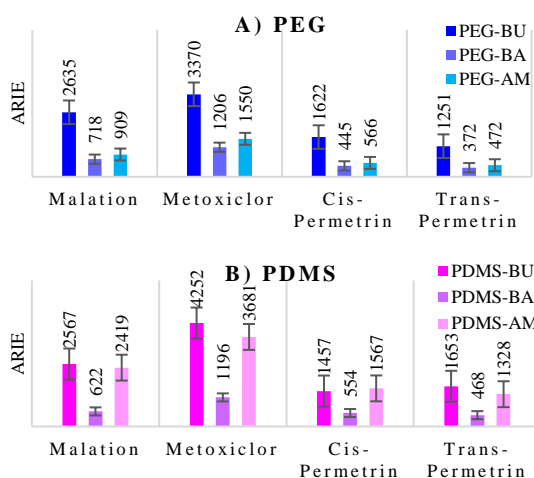


Figura 20. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența tipului de agitare a) utilizare PEG, b) utilizare PDMS

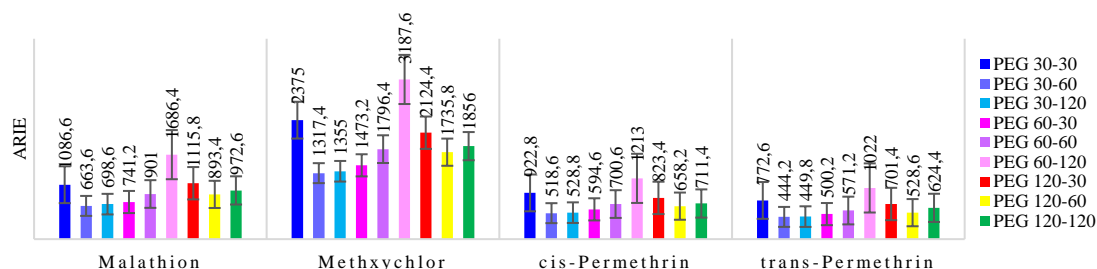


Figura 22. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența timpului de extracție a pesticidelor pe PEG-FPSE și desorbția de pe PEG-FPSE în acetat de etil

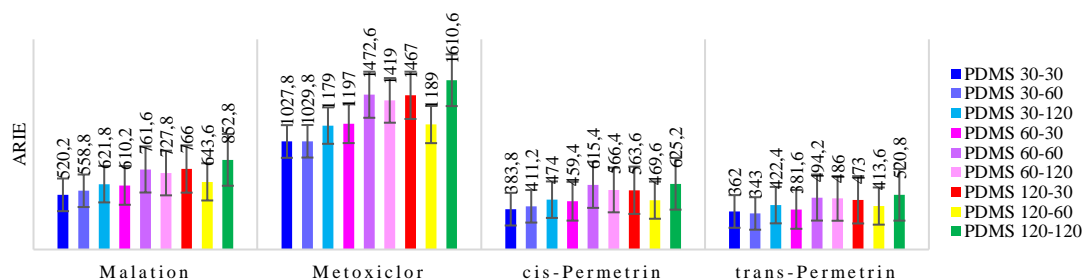


Figura 23. Reprezentare grafică a rezultatelor obținute pentru influența timpului de extracție a pesticidelor pe PDMS-FPSE și desorbția de pe PDMS-FPSE în acetat de etil

De asemenea, pentru probele textile de laborator, randamentele de extracție obținute au indicat valori ușor crescute în cazul materialelor textile umezite cu apă distilată comparativ cu cele prin contact direct, iar valorile obținute au variat astfel:

- o în cazul PEG-FPSE acesta variază de la 59,333% (Lână-uscă pentru compusul malation) la 128,000% (Bbc/PES-umed pentru compusul trans-permetrin);

- în cazul PDMS-FPSE acesta variază de la 52,667% (Bbc/PA-umed pentru compusul cis-permetrin) la 123,33 (Bbc-umed pentru compusul cis-permetrin).

Subcapitolul II.4. Interpretarea statistică a datelor experimentale – Interpretarea statistică a datelor experimentale obținute pentru optimizarea metodei de preparare a extracției în fază solidă pe suport textil a fost realizată prin utilizarea testului ANOVA - One Way[196], pentru care au fost emise două ipoteze: ipoteza nulă (valorile obținute sunt independente, fără o diferență semnificativă) și ipoteza alternativă (valorile obținute sunt dependente, cu o diferență semnificativă). Intervalul de încredere pentru care au fost testate aceste ipoteze a fost de 95%. Pentru rezultatele unde a fost acceptată ipoteza alternativă, s-a folosit testul Tukey – Honestly significant difference – HSD[197], pentru care s-a determinat valoarea q_{tukey} comparând grupurile în perechi și raportată la valoarea q -critică standardizată în funcție de numărul de grupuri și gradul de libertate. Prin utilizarea celor două teste statistice s-a selectat parametrul de lucru, selecție corelată cu rezultatele în subcapitolul anterior ”Dezvoltarea și optimizarea metodei de extracție”.

Subcapitolul II.5. Estimarea incertitudinii de măsurare a sistemului integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane – Estimarea incertitudinii de măsurare a sistemului integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane a fost realizată pentru tot procesul de evaluare a unei posibile probe de textil muzeal. Sursele de incertitudine identificate au fost identificate printr-o diagramă Ishikawa (cauză-efect) și cuantificate în incertitudine standard, standard combinată, standard relativă și procentuală pentru fiecare pesticid analizat, luând în considerare un interval de încredere de 95% și un factor de acoperire k de 2. Incertitudinea sistemului analitic integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane este de 4,85% pentru metoxiclor, 5,50% pentru trans-permetrin, 5,78% pentru cis-permetrin și 8,39% pentru malation.

Tabel 60. Incertitudinea calculată

Incetitudine standard compusă	Incetitudine standard extinsă	
$U_{c_{malation}} = 0,0419$	$U_{malation} = 2 \times U_{c_{malation}} = 0,0839 *$	$U_{malation}\% = 8,39\%$
$U_{c_{metoxiclor}} = 0,0242$	$U_{metoxiclor} = 2 \times U_{c_{metoxiclor}} = 0,0485 *$	$U_{metoxiclor}\% = 4,85\%$
$U_{c_{cis-permetrin}} = 0,0289$	$U_{cis-permetrin} = 2 \times U_{c_{cis-permetrin}} = 0,0578 *$	$U_{cis-permetrin}\% = 5,78\%$
$U_{c_{trans-permetrin}} = 0,0275$	$U_{trans-permetrin} = 2 \times U_{c_{trans-permetrin}} = 0,0550 *$	$U_{trans-permetrin}\% = 5,50\%$

* interval de încredere de 95% și un factor de acoperire k de 2

ELEMENTE DE ORIGINALITATE

Teza cuprinde următoarele elemente de noutate:

- Separarea și detecția unui amestec de trei pesticide prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă
- Două tipuri de membrane de extracție ce pot fi folosite pentru extracția în fază solidă pe suport textil, prima conținând PEG și cea de-a doua PDMS
- Reducerea costurilor de obținere a membranei de extracție prin înlocuirea etuvei ”in-house”, care utilizează atmosferă inertă pentru uscarea cu o etuvă disponibilă în general în majoritatea laboratoarelor – în lucrările existente se folosește heliu, un gaz scump, cu prețuri din ce în ce mai mari
- Folosirea pentru prima dată a extracției în fază solidă pe suport textil ca tehnică nedistructivă a colecțiilor muzeale textile
- Utilizarea metodelor statistice de interpretare a datelor experimentale obținute pentru optimizarea metodei de preparare a extracției în fază solidă pe suport textil
- Obținerea unui sistem analitic integrat de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane, compus dintr-o tehnică nedistructivă de extracție a pesticidelor analizate, urmată de separare prin cromatografie de gaze și detecție prin spectrometrie de masă. Acest sistem prezintă, conform listei realizate de Lahanier și colaboratorii[7], caracteristicile ideale pentru a putea fi aplicat în analiza obiectelor de patrimoniu: nedistructiv, rapid, universal, versatil, sensibil și multi-elemental.
- Propunerea unei metode de estimare a incertitudinii de măsurare a sistemului analitic obținut pentru evaluarea colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane.

PERSPECTIVELE CERCETĂRII

Tehnica propusă în cadrul programului de cercetare doctorală *”Sisteme analitice integrate de evaluare a colecțiilor muzeale textile moderne și contemporane”* s-a dovedit a fi foarte eficientă ca instrument nedistructiv pentru evaluarea și cuantificarea prezenței pesticidelor în colecțiile muzeelor textile. Abordarea descrisă reduce daunele obiectelor de patrimoniu datorate eșantionării în comparație cu metodele utilizate în mod obișnuit și poate reprezenta un punct de plecare pentru cercetările viitoare de evaluare a compușilor prezenți în astfel de probe.

ANEXE

A1. LISTA PUBLICAȚIILOR ELABORATE PE PERIOADA TEZEI DE

DOCTORAT

FI = 14,4

1. **Elena-Cornelia Mitran**, Irina-Mariana Săndulache, Lucia-Oana Secăreanu, Mihaela-Cristina Lite, Ovidiu George Iordache, Elena Perdum, Gabriel-Lucian Radu, Modern and contemporary textile museum collections: optimization method for pesticide analysis, UPB Scientific Bulletin, Series B, 2021, vol. 82, no. 3, pg. 191.
2. **Elena-Cornelia Mitran**, Irina-Mariana Săndulache, Lucia-Oana Secăreanu, Mihaela-Cristina Lite, Ovidiu George Iordache, Elena Perdum, Gabriel-Lucian Radu, Assessing the presence of pesticides in modern and contemporary textile artifacts using advanced analysis techniques, Industria Textilă, 2021, vol. 72, no.2, pg. 138, DOI: 10.35530/IT.072.02.1828. **FI = 1,4**
3. **Elena-Cornelia Mitran**, Irina-Mariana Săndulache, Mihaela-Cristina Lite, Gabriel-Lucian Radu, Textile Museum Collections. SIM Method Validation for the Assessment of Pesticides, Materiale Plastice, 2021, vol. 58, no. 3, pg.1, <https://doi.org/10.37358/Mat.Plast.1964> . **FI = 0,8**
4. **Elena-Cornelia Tănăsescu**, Mihaela-Cristina Lite, Harmful health effects of pesticides used on museum textile artifacts – overview, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2022, 247, 114240, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114240>. **FI = 6,8**
5. **Elena-Cornelia Tănăsescu**, Mihaela-Cristina Lite, Elena Perdum, Lucia-Oana Secăreanu, Ovidiu Iordache, Irina-Mariana Săndulache, Gabriel-Lucian Radu, Overview on the new generation of extraction technique: Fabric Solid-Phase Extraction, ICAMS 2022 – 9th International Conference on Advanced Materials and Systems Proceedings, 2022, pg. 517, <https://doi.org/10.24264/icams-2022.V.8>
6. **Elena-Cornelia Tănăsescu**, Alexandra-Gabriela Ene, Elena Perdum, Ovidiu Iordache, Gabriel-Lucian Radu, Anova and Tukey interpretation for FPSE innovative method applied in museum textiles, Industria Textilă, 2024, vol. 75, no.2, pg. 226, DOI: 10.35530/IT.075.02.20244. **FI = 1,4**
7. **Elena-Cornelia Tănăsescu**, Alexandra-Gabriela Ene, Elena Perdum, Ovidiu Iordache, Lucia-Oana Secăreanu, New fabric phase sorptive extraction for nondestructive analysis

of heritage textile samples, *Heliyon*, 2024, vol. 10, no.10, E31020, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e31020>. **FI = 4,0**

A2. COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE

1. **Elena-Cornelia Tănăsescu**, Mihaela-Cristina Lite, Elena Perdum, Lucia-Oana Secăreanu, Ovidiu Iordache, Irina-Mariana Săndulache, Gabriel-Lucian Radu, Overview on the new generation of extraction technique: Fabric Solid-Phase Extraction, prezentare orală în cadrul Conferinței Internaționale ”ICAMS 2022 – 9th International Conference on Advanced Materials and Systems”, 2022.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Libby WF (1965) Man’s Place in the Physical Universe. *Bulletin of the Atomic Scientists* 21:12–17. <https://doi.org/10.1080/00963402.1965.11454832>
- [2] Gram CO (2006) Conserve O Gram. *Museum* 11/9:5–8
- [3] Hawks C, Makos K (2000) Inherent Hazards in Museum Collections. *Cultural Resources Management* 31–37
- [4] Hawks C (2001) Historical survey of the sources of contamination of ethnographic materials in museum collections. *Collection Forum* 16:2–11
- [5] Adriaens A (2004) European actions to promote and coordinate the use of analytical techniques for cultural heritage studies. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 23:583–586. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2004.07.001>
- [6] Adriaens A, Demortier G (2004) COST Actions G1 and G8: EU programs on the use of radiation in art and archaeometry. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 226:3–9. <https://doi.org/10.1016/J.NIMB.2004.05.018>
- [7] Lahanier C, Preusser FD, Van Zelst L (1986) Study and conservation of museum objects: Use of classical analytical techniques. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 14:1–9. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90414-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90414-3)
- [8] Baker GL, Gollub JP, Blackburn JA (1996) Inverting chaos: Extracting system parameters from experimental data. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* 6:528–533. <https://doi.org/10.1063/1.166200>

- [9] Doménech-Carbó MT (2008) Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks. *Anal Chim Acta* 621:109–139. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.056>
- [10] La Nasa J, Zanaboni M, Uldanck D, Degano I, Modugno F, Kutzke H, Tveit ES, Topalova-Casadio B, Colombini MP (2015) Novel application of liquid chromatography/mass spectrometry for the characterization of drying oils in art: Elucidation on the composition of original paint materials used by Edvard Munch (1863–1944). *Anal Chim Acta* 896:177–189. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.09.023>
- [70] Lucchi E (2018) Review of preventive conservation in museum buildings. *J Cult Herit* 29:180–193. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2017.09.003>
- [72] Pool M, Odegaard N, Huber MJ (2005) Identifying the pesticides: pesticide names, classification, and history of use. In: *Old Poisons, New Problems: A Museum Resource for Managing Contaminated Cultural Material* (2005). Alta Mira Press, pp 5–31
- [74] WHO (2009) *The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard and Guidelines to Classification 2009*. WHO Press
- [140] Bashiri-Juybari M, Mehdinia A, Jabbari A, Yamini Y (2011) Determination of Amitraz in the Honey Samples by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Followed by Gas Chromatography—Flame Ionization Detection. *Am J Analyt Chem* 02:632–637. <https://doi.org/10.4236/ajac.2011.25072>
- [142] Kabir A, Furton G (2014) Fabric phase sorptive extractors. 22
- [146] Kabir A, Samanidou V (2021) Fabric Phase Sorptive Extraction: A Paradigm Shift Approach in Analytical and Bioanalytical Sample Preparation. *Molecules* 26:865. <https://doi.org/10.3390/molecules26040865>
- [147] Kabir A, Mesa R, Jurmain J, Furton K (2017) Fabric Phase Sorptive Extraction Explained. *Separations* 4:21. <https://doi.org/10.3390/separations4020021>
- [148] Kumar R, Gaurav, Heena, Malik AK, Kabir A, Furton KG (2014) Efficient analysis of selected estrogens using fabric phase sorptive extraction and high performance liquid chromatography-fluorescence detection. *J Chromatogr A* 1359:16–25. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.07.013>
- [149] Kabir A, Furton KG, Malik A (2013) Innovations in sol-gel microextraction phases for solvent-free sample preparation in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 45:197–218. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2012.11.014>

- [150] Kabir A, Samanidou V (2021) Fabric Phase Sorptive Extraction: A Paradigm Shift Approach in Analytical and Bioanalytical Sample Preparation. *Molecules* 26:865. <https://doi.org/10.3390/molecules26040865>
- [176] Salmo R, Palmer PT, Tribe K (2017) Fast, Nondestructive, and Cost-Effective Methods to Detect Pesticide Residues: A Case Study of Several Repatriated Karuk Tribe Artifacts. *Collection Forum* 31:23–33. <https://doi.org/10.14351/0831-4985-31.1.23>
- [177] Palmer PT, Martin M, Wentworth G, Caldararo N, Davis L, Kane S, Hostler D (2003) Analysis of Pesticide Residues on Museum Objects Repatriated to the Hupa Tribe of California. *Environ Sci Technol* 37:1083–1088. <https://doi.org/10.1021/es026235n>
- [178] Zhou X, Wang M, Sun Z, Li A, Xu L, Mu J, Lu L (2007) Multiresidue Determination of 77 Pesticides in Textiles by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *J Chromatogr Sci* 45:375–399. <https://doi.org/10.1093/chromsci/45.7.375>
- [179] Charlton A, Domoney K, Uden J (2014) Pesticide Residues on the Cook-Voyage Collections at the Pitt Rivers Museum, University of Oxford. ICOM-CC 17th Triennial Conference, International Council of Museums 1–9
- [180] Rushworth ID, Higgitt C, Smith M, Gibson LT (2014) Non-invasive multiresidue screening methods for the determination of pesticides in heritage collections. *Herit Sci* 2:3. <https://doi.org/10.1186/2050-7445-2-3>
- [196] Howell D (2002) *Statistical methods for psychology*, 3rd ed. PWS-Kent Publishing Co
- [197] Nanda A, Mohapatra DrBB, Mahapatra APK, Mahapatra APK, Mahapatra APK (2021) Multiple comparison test by Tukey's honestly significant difference (HSD): Do the confident level control type I error. *International Journal of Statistics and Applied Mathematics* 6:59–65. <https://doi.org/10.22271/math.2021.v6.i1a.636>