

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI  
FACULTATEA DE CHIMIE  
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

**TEZĂ DE DOCTORAT  
REZUMAT**

**EVALUAREA DETERIORĂRII  
PIEILOR ȘI PERGAMENTELOR ISTORICE**

Doctorand:

Cristina Carșote

Conducător doctorat:

C.S.I dr. Petru Budrugeac

**2017**

## CUPRINS

(corespunzător tezei de doctorat)

### INTRODUCERE

### CERCETARE BIBLIOGRAFICĂ

#### CAPITOLUL I. De la pielea animală la pergament și piele tăbăcită vegetal

##### I.1 Pielea tăbăcită vegetal și pergamentul. Scurt istoric.

##### I.2 Pielea animală. Scurtă prezentare.

###### I.2.1 Structura pielii animale

###### I.2.2 Compoziția chimică a pielii animale

##### I.3 Colagenul

###### I.3.1 Structura ierarhică a colagenului

###### 1.3.1.1 *Secvențele de aminoacizi*

###### 1.3.1.2 *Tropocolagenul*

###### 1.3.1.3 *Telopeptide*

###### 1.3.1.4 *Fibrila de collagen*

###### 1.3.1.5 *Fibra de collagen*

###### I.3.2 Tipuri de interacții care stabilizează structura ierarhică a colagenului

###### 1.3.2.1 *Legături covalente intermoleculare*

###### 1.3.2.2 *Interacții collagen – apă*

###### 1.3.2.3 *Interacții collagen – proteoglicani*

###### 1.3.3 Stabilitatea hidrotermică a colagenului

##### I.4 Manufacturarea pergamentului și a pielii tăbăcite vegetal

###### I.4.1 Etape comune manufacturării pergamentului și a pielii tăbăcite vegetal

###### 1.4.1.1 *Conservarea*

###### 1.4.1.2 *Înmuierea*

###### 1.4.1.3 *Depărarea chimică / Cenușărire*

###### 1.4.1.4 *Spălarea / Decalcificarea*

###### I.4.2 Uscarea și finisarea pergamentului

###### I.4.3 Sămăluirea și piclarea – etape premergătoare tăbăcirii pielii

###### I.4.4 Tăbăcirea

###### 1.4.4.1 *Taninurile vegetale*

###### 1.4.4.2 *Tăbăcirea vegetală*

##### I.5 Caracteristicile pergamentului

##### I.6 Caracteristicile pielii tăbăcite vegetal

##### I.7 Rezumat

#### CAPITOLUL II. Deteriorarea materialelor colagenice. Tehnici de evaluare a deteriorării.

##### II.1 Deteriorarea materialelor colagenice

###### II.1.1 Principalii factori care determină deteriorarea materialelor colagenice

###### II.1.1.1 *Umiditate*

###### II.1.1.2 *Căldură*

###### II.1.1.3 *Radiații luminoase: vizibile și UV*

###### II.1.1.4 *Poluanți atmosferici*

###### II.1.1.5 *Factori biologici*

###### II.1.2 Mecanisme de deteriorare a materialelor colagenice

###### II.1.2.1 *Oxidarea*

###### II.1.2.2 *Hidroliza*

###### II.1.2.3 *Gelatinizarea*

## II.2 Tehnici de evaluare a deteriorării materialelor colagenice

### II.2.1 Microscopia termică (Micro Hot Table - MHT)

### II.2.2 Calorimetria diferențială dinamică (DSC)

### II.2.3 Spectrometria de absorbție în infraroșu (FTIR)

## II.3 Rezumat

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

Scopul și obiectivele tezei de doctorat

## CAPITOLUL III. Materiale si metode

### III.1 Materiale

#### III.1.1 Pergamente și piei tăbăcite vegetal manufacturate recent

#### III.1.2 Pergamente și piei tăbăcite vegetal îmbătrânite artificial

#### III.1.3 Obiecte de patrimoniu din pergament și/sau piele tăbăcită vegetal

### III.2 Metode

#### III.2.1 Microscopia termică (metoda Micro Hot Table - MHT)

#### III.2.2 Calorimetria diferențială dinamică (DSC)

#### III.2.3 Spectroscopia de absorbție în infraroșu cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR)

#### III.2.4 Analiza vizuală

## CAPITOLUL IV. Caracterizarea materialelor colagenice manufacturate recent

### IV.1 Pergamente manufacturate recent

#### IV.1.1 Activitatea de contracție determinată prin microscopie termică (metoda Micro Hot Table - MHT)

#### IV.1.2 Denaturarea termică

##### *IV.1.2.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda DSC*

##### *IV.1.2.2 Denaturarea fazei cristaline a collagenului determinată prin metoda DSC în flux de azot*

#### IV.1.3 Caracteristicile spectrale determinate prin metoda FTIR-ATR

### IV.2 Piei tăbăcite vegetal manufacturate recent

#### IV.2.1 Activitatea de contracție determinată prin microscopie termică (metoda Micro Hot Table - MHT)

#### IV.2.2 Denaturarea termică

##### *IV.2.2.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda DSC*

##### *IV.2.2.2 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda micro DSC*

##### *IV.2.2.3 Denaturarea fazei cristaline a collagenului determinată prin metoda DSC în flux de azot*

#### IV.2.3 Caracteristicile spectrale determinate prin metoda FTIR-ATR

### IV.3 Concluzii

## CAPITOLUL V. Caracterizarea materialelor colagenice îmbătrânite artificial

### V.1 Pergamente îmbătrânite artificial

#### V.1.1 Activitatea de contracție determinată prin microscopie termică (metoda Micro Hot Table - MHT)

#### V.1.2 Denaturarea termică

##### *V.1.2.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda DSC*

##### *V.1.2.2 Denaturarea fazei cristaline a collagenului determinată prin metoda DSC în flux de azot*

#### V.1.3 Alterările la nivel molecular determinate prin metoda FTIR-ATR

### V.2 Piei tăbăcite vegetal îmbătrânite artificial

#### V.2.1 Activitatea de contracție determinată prin microscopie termică (metoda Micro Hot Table - MHT)

#### V.2.2 Denaturarea termică

- V.2.2.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda DSC*
- V.2.2.2 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda micro DSC*
- V.2.2.3 Denaturarea fazei cristaline a collagenului determinată prin metoda DSC în flux de azot*

V.2.3 Alterările la nivel molecular determinate prin metoda FTIR-ATR

V.3 Concluzii

**CAPITOLUL VI.** Elaborarea protocolului de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice

**CAPITOLUL VII.** Aplicarea protocolului de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice

VII.1 Studiul unei colecții de documente pe suport de pergament

VII.1.1 Evaluarea vizuală

*VII.1.1.1 Tehnologia de fabricare și calitatea pergamentelor*

*VII.1.1.2 Starea de conservare*

VII.1.2 Starea de conservare din prisma rezultatelor analizelor FTIR-ATR și MHT

*VII.1.2.1 Alterările la nivel molecular*

*VII.1.2.2 Stabilitatea hidrotermică*

VII.1.3 Concluzii

VII.2 Investigarea Testamentului lui Marco Polo

VII.2.1 Evaluarea vizuală

VII.2.2 Starea de conservare din prisma rezultatelor analizelor FTIR-ATR și MHT

*VII.2.2.1 Alterările la nivel molecular*

*VII.2.2.2 Stabilitatea hidrotermică*

VII.2.3 Concluzii

VII.3 Evaluarea deteriorării unui manuscris bizantin

VII.3.1 Evaluarea vizuală

VII.3.2 Alterările la nivel molecular

VII.3.3 Stabilitatea hidrotermică

VII.3.4 Denaturarea fazei de collagen cristalin

VII.3.5 Concluzii

VII.4 Evaluarea deteriorării unei haine militare

VII.4.1 Stabilitatea hidrotermică

VII.4.2 Denaturarea fazei de collagen cristalin

VII.4.3 Concluzii

VII.5 Evaluarea deteriorării unor coperte de pergament

VII.5.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda micro DSC

VII.5.2 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda MHT

VII.5.3 Alterările la nivel molecular

VII.5.4 Concluzii

VII.6 Evaluarea deteriorării unor piei istorice

VII.6.1 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda micro DSC

VII.6.2 Stabilitatea hidrotermică determinată prin metoda MHT

VII.6.3 Concluzii

## **CONCLUZII GENERALE**

**Anexa 1.** Rezultatele analizei FTIR-ATR pentru documente pe pergament emise de Cancelaria Moldovei, colecția Bibliotecii Academiei Române

**Anexa 2.** Rezultatele analizei FTIR-ATR pentru Testamentul lui Marco Polo și cele ale unchilor săi, colecția Bibliotecii Naționale Marciana din Veneția

## **BIBLIOGRAFIE**

### **Lista de lucrări științifice**

## INTRODUCERE

Muzeele, arhivele, bibliotecile și instituțiile religioase din țara noastră și din întreaga lume conservă un număr mare de obiecte de patrimoniu din piele tăbăcită vegetal și pergament, mărturii unice și de neînlocuit ale istoriei, surse de informație inepuizabile privind cultura și civilizația națională și universală.

Prin însăși structura lor organică, bazată în majoritate pe collagen, proteina principală structurală a pielii, pielea tăbăcită vegetal și pergamentul se deteriorează în timp datorită acțiunii cumulate a factorilor ambientali (radiații luminoase, căldură, umiditate, poluanți atmosferici), a agenților biologici (fungi, bacterii, rozătoare, insecte), dar și datorită substanțelor chimice utilizate în tratamentele de conservare sau restaurare. Durata pe parcursul căreia obiectele de patrimoniu din piele și pergament își mențin capacitatea de a transmite valorile lor materiale și imateriale depinde de condițiile în care acestea sunt depozitate sau expuse și de modul în care sunt conservate sau restaurate.

În domeniul patrimoniului cultural, stabilirea condițiilor optime de depozitare și expunere a obiectelor, precum și decizia aplicării unui tratament de conservare sau restaurare, trebuie să țină întotdeauna cont de cunoașterea prealabilă și detaliată a materialelor din care este alcătuit obiectul respectiv și de starea de deteriorare a acestora. O evaluare corectă a deteriorării obiectelor de patrimoniu din piele sau pergament presupune cunoașterea structurii complexe, organizate ierarhic, a collagenului și caracterizarea acestuia la toate nivelurile structurale prin utilizarea unor tehnici fizico-chimice de analiză specifice.

Lucrarea de față își propune o utilizare optimizată a unor tehnici de analiză consolidate în domeniul investigării obiectelor de patrimoniu, precum microscopia termică (Micro Hot Table - MHT), calorimetria diferențială dinamică (DSC) și spectrometria în infraroșu (FTIR), în vederea obținerii de rezultate științifice noi care să permită un progres semnificativ al metodologiei de evaluare și diagnosticare a pieilor și pergamentelor cu valoare de patrimoniu, atât în laborator cât și *in situ*.

Teza de doctorat este structurată în două părți: *Cercetare bibliografică* și *Contribuții originale*, reunite în șapte capitole.

*Cercetarea bibliografică* cuprinde două capitole:

- ✓ Capitolul I prezintă: (i) un scurt istoric al utilizării pieilor și pergamentelor; (ii) o descriere succintă a structurii histologice și a compoziției chimice a pielii animale; (iii) date privind structura complexă, organizată în mod ierarhic, a collagenului – principala proteină structurală a pielii; (iv) descrierea etapelor de transformare a pielii animale în pergament sau piele tăbăcită vegetal, cu evidențierea modificărilor care intervin în structura collagenului.
- ✓ Capitolul II cuprinde: (i) descrierea factorilor degradativi (umiditate, căldură, radiații luminoase, poluanți atmosferici, factori biologici) și a efectelor pe care aceștia le produc materialelor collagenice (hidroliză, oxidare, gelatinizare) și (ii) aspecte privind tehnicile de analiză nedistructive și micro-distructive (MHT, DSC și FTIR) adecvate studiului obiectelor de patrimoniu din piele și/ sau pergament.

*Partea originală* cuprinde cinci capitole:

- ✓ În Capitolul III sunt prezentate materialele (pergamente și piei tăbăcite vegetal manufacturate recent, îmbătrânite artificial și istorice) și metodele de analiză selectate (MHT, DSC în apă, DSC în flux de azot, micro DSC și FTIR-ATR) pentru atingerea obiectivelor.

- ✓ Capitolul IV prezintă rezultatele obținute pentru materialele colagenice manufacturate recent, cu evidențierea indicatorilor furnizați de fiecare dintre metodele de analiză aplicate.
- ✓ Capitolul V prezintă evaluarea efectului sinergetic al căldurii, umidității și radiațiilor luminoase din domeniul vizibil asupra pergamentelor și pieilor tăbăcite vegetal, prin monitorizarea indicatorilor deteriorării structurii colagenice, furnizați de metodele de analiză aplicate.
- ✓ Capitolul VI cuprinde descrierea protocolului de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice, elaborat pe baza rezultatelor obținute pentru materialele colagenice manufacturate recent și îmbătrânite artificial.
- ✓ Capitolul VII prezintă evaluarea stării de conservare a unor obiecte de patrimoniu din piele și/sau pergament (documente emise de Cancelaria Moldovei în vremea domniei lui Ștefan cel Mare - secol XV; Testamentul lui Marco Polo - secol XIV; un palimpsest bizantin din secolul IX, rescris în secolul XIII; o haină militară datată în perioada secolelor XVI – XVII etc.), pe baza protocolului de evaluare elaborat.

Teza de doctorat se încheie cu un capitol de concluzii care cuprinde sinteza rezultatelor obținute.

## **CONTRIBUȚII ORIGINALE**

### **Scopul și obiectivele tezei de doctorat**

Scopul tezei de doctorat a constat în elaborarea unui protocol de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice, destinat specialiștilor din laboratoarele muzeale din țară și din străinătate pentru determinarea stării de „sănătate” a obiectelor de patrimoniu din piele și/sau pergament, care constituie fundamentul științific al deciziilor privind condițiile optime de depozitare, expunere și utilizare, precum și al aplicării anumitor tratamente de conservare sau restaurare și al validării tratamentelor de conservare/ restaurare noi.

Principalele obiective ale tezei au fost următoarele:

- ✓ Caracterizarea unor materiale colagenice manufacturate recent prin metodele de analiză, nedistructive și micro-distructive: microscopia termică (MHT), calorimetria diferențială dinamică (DSC în apă, DSC în flux de azot, micro DSC) și spectrometria în infraroșu (FTIR-ATR), în vederea exploatării la maximum a informațiilor pe care acestea le pot oferi;
- ✓ Caracterizarea materialelor colagenice îmbătrânite artificial prin metodele de analiză, menționate mai sus, în vederea: (i) stabilirii unor indicatori de monitorizare a deprecierii structurii collagenului din pergament și din pielea tăbăcită vegetal, caracteristici pentru fiecare metodă de analiză aplicată și (ii) evaluării efectelor induse de principalii factori degradativi (căldură, umiditate și radiații luminoase din domeniul vizibil) asupra pergamentelor și pieilor tăbăcite vegetal;
- ✓ Elaborarea unui protocol de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice pe baza rezultatelor obținute pentru materialele colagenice manufacturate recent și îmbătrânite artificial;
- ✓ Aplicarea protocolului de evaluare elaborat pe materiale istorice puse la dispoziție de muzee și arhive din România și din străinătate.

## **CAPITOLUL III MATERIALE ȘI METODE**

### **III.1 Materiale**

#### **III.1.1 Pergamente și piei tăbăcite vegetal manufacturate recent**

Au fost utilizate pergamente obținute din piei animale de oaie, capră și vițel și piei tăbăcite vegetal obținute din piei animale de oaie și de vițel, tăbăcite cu extracte de mimoza, quebracho și castan.

#### **III.1.2 Pergamente și piei tăbăcite vegetal îmbătrânite artificial**

În vederea simulării proceselor naturale de îmbătrânire a pergamentelor și pieilor tăbăcite vegetal și pentru evaluarea efectelor induse de principalii factori ambientali degradativi, materialele colagenice manufacturate recent au fost supuse următoarelor tratamente de îmbătrânire artificială: (i) 70 °C și 30 % UR, pentru 8, 16, 32 și 64 de zile; (ii) 70 °C, 30 % UR și radiații luminoase din domeniul vizibil (4000 lx), pentru 8, 16, 32 și 64 de zile.

#### **III.1.3 Obiecte de patrimoniu din pergament și/sau piele tăbăcită vegetal**

Obiectele de patrimoniu din pergament și/sau piele tăbăcită vegetal investigate sunt următoarele: 33 de documente emise de Cancelaria Moldovei în vremea domniei lui Ștefan cel Mare (secol XV), Testamentul lui Marco Polo și cele ale unchilor săi (secol XIV), un palimpsest bizantin din secolul IX (rescris în secolul XIII), o haină militară datată în perioada secolelor XVI – XVII și 10 obiecte din piele aparținând diverselor muzee naționale (secolele XVI – XIX).

### **III.2 Metode**

#### **III.2.1 Microscopia termică (metoda Micro Hot Table - MHT)**

Microscopia termică (metoda Micro Hot Table - MHT) permite determinarea stabilității hidrotermice (evaluarea activității de contracție) a fibrelor de material colagenic. Măsurătorile MHT au fost efectuate cu un instrument constituit dintr-o microplită de încălzire dotată cu un sistem automat de reglare a vitezei de încălzire, un microscop digital Dino-Lite model AD7013MZT și un computer pentru programarea și achiziția datelor. Fibrele de piele sau pergament (0,1 mg) au fost prelevate din partea dinspre carne a materialului (*corium*), condiționate cu apă demineralizată pe o lamă de microscop și separate cu ajutorul unor ace fine. Lama a fost apoi acoperită cu o lamelă de sticlă și introdusă în microplita de încălzire plasată sub microscopul digital. Încălzirea materialului colagenic în apă s-a realizat cu o viteză de 2°C /minut, în domeniul de temperatură (25 – 100) °C.

#### **III.2.2 Calorimetria diferențială dinamică (DSC)**

*Măsurătorile DSC* au fost efectuate cu un echipament DSC 204 F1 Phoenix, produs de firma Netzsch, Germania. Metodele utilizate au fost următoarele:

- (a) *Analiza DSC în apă.* Fiecare probă de piele sau pergament (~ 3 mg) a fost stocată în apă timp de 24 ore într-un creuzet de aluminiu închis ermetic. Efectul termic a fost măsurat în comparație cu un creuzet de referință închis ermetic care a conținut o cantitate echivalentă de apă. Măsurătorile au fost efectuate cu o viteză de încălzire de 10 K·min<sup>-1</sup>, în domeniul de temperatură (25 – 110) °C.
- (b) *Analiza DSC în flux de azot.* Fiecare probă de piele sau pergament (~ 3 mg) a fost plasată într-un creuzet de aluminiu deschis, efectul termic fiind măsurat în comparație

cu un creuzet similar gol. Măsurătorile au fost efectuate cu o viteză de încălzire de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , în domeniul de temperatură ( $25 - 280$ )  $^{\circ}\text{C}$ . În cuptorul calorimetrului DSC a fost purjat azot (puritate 99.999%) la un debit de  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Măsurătorile micro DSC** au fost efectuate cu un micro-calorimetru de mare sensibilitate SETARAM Micro DSC III, utilizând creuzete din oțel inoxidabil (Hastelloy C) de  $850 \mu\text{l}$ . Fiecare probă de piele sau pergament ( $\sim 2 \text{ mg}$ ) a fost introdusă în soluție tampon de acetat  $0.5 \text{ M}$ , cu  $\text{pH} = 5.0$ , direct în creuzetul de măsurare și lăsată două ore pentru a asigura condiții de hidratare maximă și implicit valori calorimetrice reproductibile, atât pentru temperatura de denaturare cât și pentru entalpia de denaturare. Efectul termic a fost măsurat în comparație cu un creuzet de referință care a conținut o cantitate echivalentă de soluție tampon. Ambele creuzete, de măsurare și de referință, au fost închise ermetic și cântărite. Măsurătorile micro DSC au fost efectuate cu o viteză de încălzire de  $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , în domeniul de temperatură ( $20 - 100$ )  $^{\circ}\text{C}$ . Datele experimentale au fost achiziționate cu software-ul SETARAM Set-Soft2000, iar evaluarea și deconvoluția curbelor microDSC s-a realizat cu software-ul PeakFit 4.1 (Jandel Scientific), utilizând funcția de tip Gauss.

### **III.2.3 Spectroscopia de absorbție în infraroșu cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR)**

Măsurătorile FTIR-ATR au fost efectuate cu un spectrometru Alpha Bruker Optics, echipat cu accesoriul *Platinum diamond* ATR (cristal de diamant), în domeniul spectral  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , cu o rezoluție  $4 \text{ cm}^{-1}$  și 32 de scanări. Au fost colectate minimum trei spectre pentru ambele suprafețe ale probelor de piele tăbăcită vegetal și pergament (*corium* – suprafața dinspre carne și *gren* - suprafața cu foliculii piloși). Procesarea și evaluarea spectrelor s-a realizat cu software-ul OPUS 7.0.

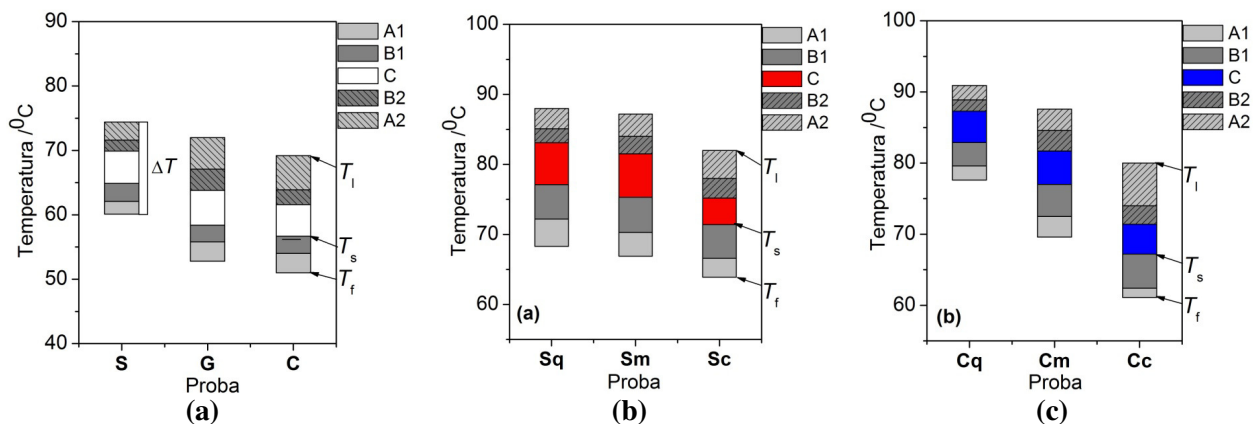
### **III.2.4 Analiza vizuală**

Analiză vizuală, la nivel macroscopic și microscopic, bazată pe protocolul de evaluare vizuală a pergamentelor elaborat în cadrul proiectului European IDAP - *Improved Damage Assessment of Parchment* (2002 – 2005), a fost utilizată doar pentru evaluarea unor obiecte de patrimoniu din pergament. Pentru analiza microscopică s-a utilizat un microscop digital portabil Dino-Lite model AD7013MZT, observațiile fiind realizate la mărimi de 20X și 50X.



## CAPITOLUL IV CARACTERIZAREA MATERIALELOR COLAGENICE MANUFACTURATE RECENT

Metoda MHT a permis evaluarea la nivel microscopic a activității de contracție [1] a fibrelor de material colagenic nou și determinarea indicatorilor stabilității hidrotermice, și anume: temperatura la care are loc contracția primei fibre ( $T_f$ ), temperatura de contracție ( $T_s$ ), temperatura la care se contractă ultima fibră ( $T_l$ ), intervalul principal de contracție (C) și intervalul total de contracție ( $\Delta T$ ). În Figura 1 sunt ilustrate grafic intervalele de contracție (A1, B1, C, B2, A2) pentru: (a) pergamentele noi de oaie (S), capră (G) și vițel (C); (b) pieile noi de oaie tăbăcite cu quebracho (Sq), mimosa (Sm) și castan (Sc) și (c) pieile noi de vițel tăbăcite cu quebracho (Cq), mimosa (Cm) și castan (Cc), cu evidențierea indicatorilor stabilității hidrotermice.

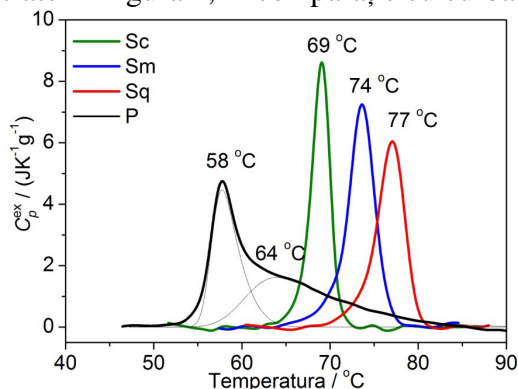


**Figura 1.** Ilustrarea grafică a intervalelor de contracție (A1, B1, C, B2, A2) pentru: (a) pergamentele noi de oaie (S), capră (G) și vițel (C); (b) pieile noi de oaie tăbăcite cu quebracho (Sq), mimosa (Sm) și castan (Sc) și (c) pieile noi de vițel tăbăcite cu quebracho (Cq), mimosa (Cm) și castan (Cc).

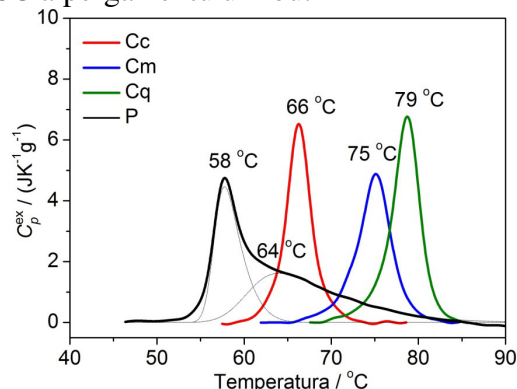
Rezultatele MHT au indicat faptul că pergamentul de oaie prezintă stabilitate hidrotermică mai mare în comparație cu cele de vițel și de capră. Pieile tăbăcite vegetal se caracterizează printr-o stabilitate hidrotermică mai mare decât cea a pergamentelor, care depinde atât de tipul de tanin cât și de specia de animal: pielea de vițel tăbăcită cu taninuri condensabile este mai stabilă termic decât cea de oaie tăbăcită cu taninuri condensabile, în timp ce pielea de oaie tăbăcită cu castan este mai stabilă termic decât pielea de vițel tăbăcită cu castan.

Prin metoda DSC în apă a fost pus în evidență fenomenul de denaturare termică a materialelor colagenice noi, și anume alterarea progresivă a structurii organizate a collagenului până la transformarea acestuia în ghem statistic amorf (gelatină) [2]. Au fost determinați indicatorii corespunzători denaturării collagenului în apă, din pergament sau piele tăbăcită vegetal, și anume: temperatura extrapolată de începere a procesului de denaturare ( $T_i$ ), temperatura de denaturare ( $T_{max}$ ) și entalpia de denaturare ( $\Delta H$ ). Rezultatele DSC au confirmat rezultatele MHT privind stabilitatea hidrotermică a materialelor colagenice noi, valorile temperaturilor extrapolate de începere a denaturării ( $T_i$ ), determinate prin metoda DSC, corelându-se foarte bine cu valorile temperaturii de contracție ( $T_s$ ) determinate prin metoda MHT [3-4]. Diferențele mici observate între acești doi indicatori au fost atribuite condițiilor diferite de efectuare a experimentelor (viteza de încălzire diferită, de  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , în cazul metodei DSC și de  $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , în cazul metodei MHT), neomogenității materialelor colagenice și, în cazul pieilor tăbăcite vegetal, gradului neuniform de tăbăcire.

Metoda micro DSC a fost utilizată până acum doar pentru evaluarea stabilității hidrotermice a collagenului din pergament [3, 5-9]. În lucrarea de față, denaturarea termică a collagenului din pielea tăbăcită vegetal a fost discutată în comparație cu cea a collagenului din pergamentul de vițel (P). Datorită sensibilității metodei micro DSC, pe lângă temperatura extrapolată de începere a denaturării ( $T_i$ ) și temperatura de denaturare ( $T_{max}$ ), au putut fi calculați cu acuratețe și ceilalți indicatori ai denaturării termice a pielii tăbăcite vegetal, și anume: entalpia de denaturare ( $\Delta H$ ), lățimea curbei la jumătatea înălțimii acesteia ( $\Delta T_{1/2}$ ) și înălțimea curbei ( $C_p^{ex}$  max). Curbele micro DSC de denaturare a collagenului din pieile noi tăbăcite vegetal sunt ilustrate în Figura 2, în comparație cu curba micro DSC a pergamentului nou.



**Figura 2a.** Curbele micro DSC de denaturare a collagenului din pielea nouă de oaie tăbăcită cu quebracho (Sq), mimosa (Sm) și castan (Sc) și din pergamentul nou de vițel (P).

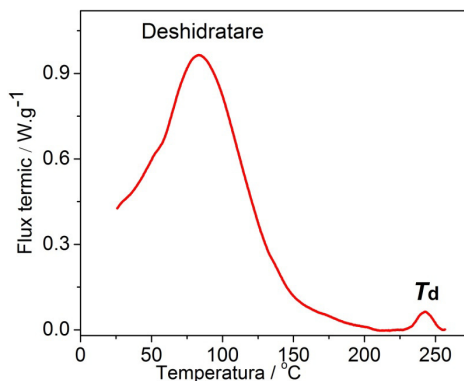


**Figura 2b.** Curbele micro DSC de denaturare a collagenului din pielea nouă de vițel tăbăcită cu quebracho (Cq), mimosa (Cm) și castan (Cc) și din pergamentul nou de vițel (P).

Rezultatele micro DSC au confirmat rezultatele obținute prin metodele MHT și DSC privind stabilitatea hidrotermică a pieilor tăbăcite vegetal. Mai mult decât atât, analiza comparativă a curbelor micro DSC ale pieilor și pergamentului precum și valoarea constantă a entalpiei de denaturare a pieilor ( $\Delta H = 28.5 \pm 1.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) au condus la concluzia că, în cazul pieilor tăbăcite vegetal, populația de collagen stabilizat se denaturează complet în etapa pregătitoare tăbăcirii (piclare), în care este necesară scăderea pH-ului la 2.8 - 3.2 pentru a facilita pătrunderea taninurilor în structura collagenului. Valoarea constantă a entalpiei de denaturare a collagenului din pielea tăbăcită vegetal confirmă, de asemenea, ipoteza conform căreia procesul de denaturare este controlat doar de ruperea legăturilor de hidrogen intramoleculare [10-13].

Prin metoda DSC în flux de azot a fost determinată temperatura de denaturare a fazei cristaline a collagenului din pergamentele și pieile manufacturate recent. Curba DSC în flux de azot obținută pentru pielea nouă de vițel tăbăcită cu quebracho (Cq) este prezentată în Figura 3, curbe similare fiind obținute pentru toate materialele collagenice. Curbele DSC în flux de azot prezintă două procese endoterme: un pic DSC larg, în domeniul de temperatură (20 – 150) °C, atribuit deshidratării materialului și un pic DSC ascuțit cu valoare a entalpiei mai mică decât cea a procesului de deshidratare, având un maxim peste 200 °C. Al doilea pic a fost observat pentru prima oară pentru collagen din tendonul lui Achilles și explicat prin structura bifazică cristalin – amorfă a collagenului conform căreia triplul helixul cristalin este înglobat într-o matrice amorfă [14]. Având în vedere modelul bifazic cristalin-amorf al materialelor collagenice, cel de-al doilea proces endoterm a fost atribuit denaturării fazei cristaline a collagenului. S-a constatat că denaturarea fazei de collagen cristalin este practic independentă de specia de animal sau de tipul de tanin. Valoarea temperaturii de denaturare a fazei de collagen cristalin ( $T_d$ ) a pieilor tăbăcite

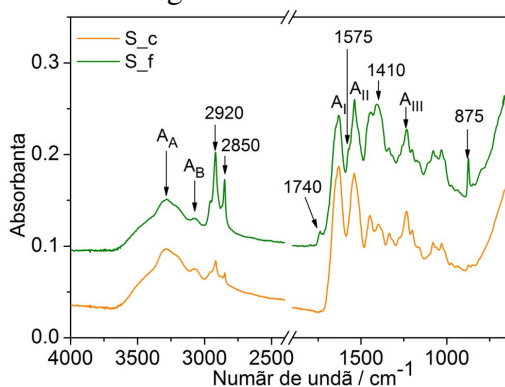
vegetal s-a dovedit a fi mai mare decât cea a pergamentelor, fapt care se datorează reticulării puternice a collagenului cu matricea de tanin în etapa de tăbăcire.



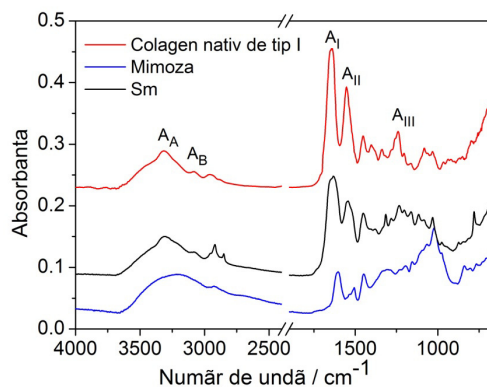
**Figura 3.** Curba DSC în flux de azot obținută pentru pielea nouă de vițel tăbăcită cu quebracho (Cq).

Prin metoda FTIR-ATR au fost determinate caracteristicile spectrale ale materialelor colagenice noi. În toate spectrele FTIR-ATR înregistrate au fost evidențiate benzile de absorbție caracteristice grupărilor funcționale ale collagenului ( $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_I$ ,  $A_{II}$  și  $A_{III}$ ). În plus, s-a constatat că pergamentele de oaie și de capră prezintă pe suprafața cu foliculii piloși carbonat de calciu ( $1410\text{ cm}^{-1}$  și  $875\text{ cm}^{-1}$ ), care provine din procesul de prelucrare și, în unele cazuri, săruri ale acizilor grași ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ), care se formează pe suprafața pergamentului în urma reacțiilor lente dintre compușii grași din compoziția pielii și reziduurile de oxizi metalici din diverse faze ale procesului de prelucrare, datorită degresării necorespunzătoare (Figura 4).

În spectrele FTIR-ATR ale pieilor tăbăcite vegetal, au fost identificate benzile de absorbție caracteristice taninurilor care se suprapun peste cele ale collagenului perturbând pozițiile și intensitățile acestora. În Figura 5 este prezentat spectrul FTIR-ATR al pielii noi de oaie tăbăcită cu mimoza, în comparație cu spectrul FTIR-ATR al taninului corespunzător și cel al collagenului nativ de tip I extras din piele de vițel, spectre similare fiind obținute pentru toate pieile tăbăcite vegetal.



**Figura 4.** Spectrele FTIR-ATR colectate de pe suprafețele pergamentului de oaie (corium – c și gren – f), cu evidențierea principalelor benzi caracteristice collagenului ( $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_I$ ,  $A_{II}$  și  $A_{III}$ ), benzilor caracteristice carbonatului de calciu ( $1410\text{ cm}^{-1}$  și  $875\text{ cm}^{-1}$ ) și cea a sărurilor acizilor grași ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 5.** Spectrul FTIR-ATR al pielii de oaie tăbăcită cu mimoza (Sm) în comparație cu spectrul FTIR-ATR al extractului de mimoza și cu cel al collagenului nativ de tip I extras din piele de vițel, cu evidențierea principalelor benzi caracteristice collagenului ( $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_I$ ,  $A_{II}$  și  $A_{III}$ ).

## CAPITOLUL V

### CARACTERIZAREA MATERIALELOR COLAGENICE

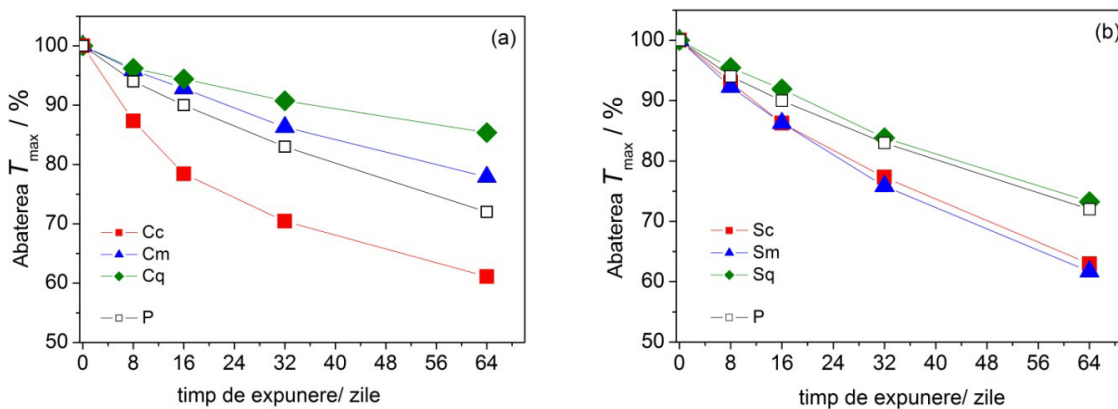
#### ÎMBĂTRÂNITE ARTIFICIAL

Pe baza valorilor indicatorilor furnizați de fiecare dintre metodele de analiză aplicate (MHT, DSC în apă, DSC în flux de azot, micro DSC, FTIR-ATR) au fost evaluate efectele induse de principalii factori degradativi (căldură, umiditate și radiații luminoase vizibile) asupra materialelor colagenice.

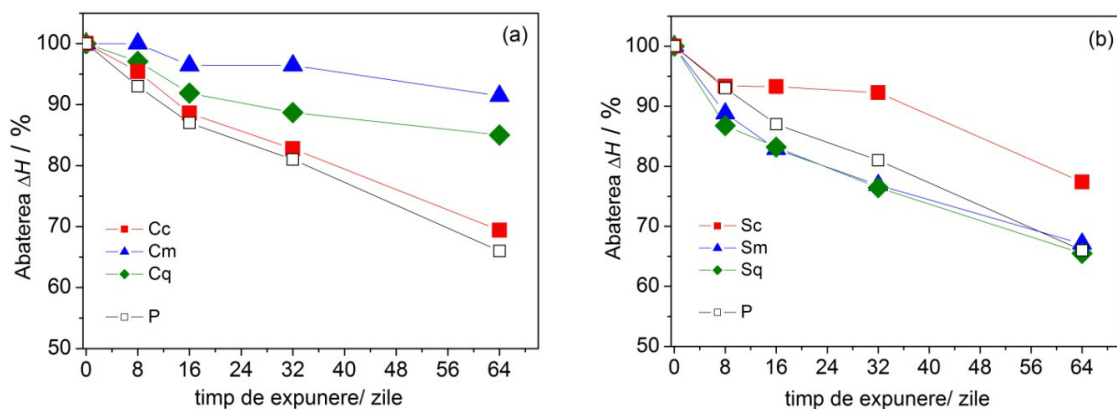
Rezultatele analizei MHT au arătat că stabilitatea hidrotermică a materialelor colagenice scade progresiv cu creșterea timpului de expunere la tratamentele de îmbătrânire artificială. Pergamentele manifestă un comportament similar la acțiunea căldurii și umidității, indiferent de specia de animal, în timp ce stabilitatea hidrotermică a pieilor tăbăcite vegetal depinde atât de tipul de tanin cât și de specia de animal. Expunerea la radiații luminoase vizibile a indus un efect stabilizator asupra materialelor colagenice. Heterogenitatea structurală a pergamentelor crește progresiv cu creșterea timpului de expunere la 70 °C și 30 % UR. În ceea ce privește pielea, doar pentru cea tăbăcită cu quebracho a fost semnalat un grad mare de heterogenitate structurală, însă numai după 64 de zile de tratament.

Rezultatele DSC (analiza în apă) au confirmat rezultatele obținute prin metoda MHT, în toate cazurile fiind obținută o corelație bună între valorile  $T_i$  (DSC) și valorile  $T_s$  (MHT).

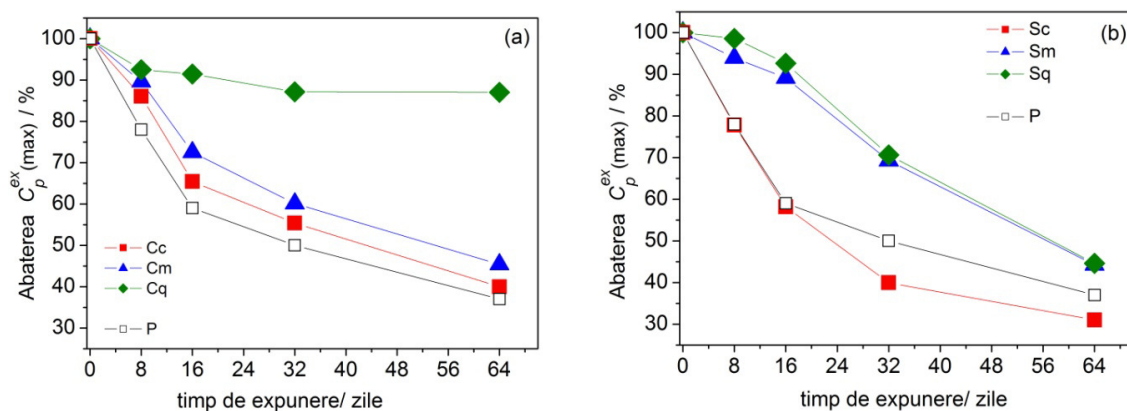
Prin metoda micro DSC au fost obținute informații detaliate privind deteriorarea pielii tăbăcite vegetal, fiind determinată atât influența tipului de tanin, hidrolizabil sau condensat, cât și influența speciei de animal, vițel sau oaie. Destabilizarea termică a collagenului modificat chimic din pielea tăbăcită vegetal indusă de principalii factori degradativi (căldură, umiditate, radiații luminoase vizibile) a fost comparată cu cea a collagenului nemodificat din pergament. Parametrii micro DSC au variat progresiv cu creșterea timpului de expunere (Figurile 6-9), rezultatele obținute indicând faptul că atât tipul de tanin cât și specia animalului influențează comportarea la îmbătrânire a collagenului din pielea tăbăcită vegetal.



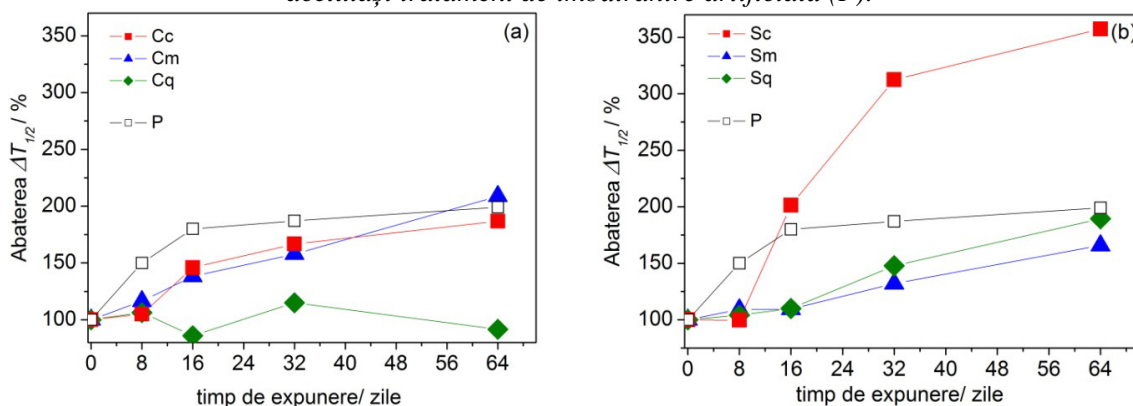
**Figura 6.** Abaterile procentuale de la valorile de referință (probele netratate) ale temperaturii de denaturare ( $T_{max}$ ) cu timpul de expunere la 70 °C și 30 % UR pentru pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu quebracho, mimoza și castan în comparație cu abaterea procentuală a  $T_{max}$  pentru pergamentul supus aceluiași tratament de îmbătrânire artificială (P).



**Figura 7.** Abaterile procentuale de la valorile de referință (probele netratate) ale entalpiei de denaturare ( $\Delta H$ ) cu timpul de expunere la 70 °C și 30 % UR pentru pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu quebracho, mimoza și castan, în comparație cu abaterea procentuală a  $\Delta H$  pentru pergamentul supus aceluiași tratament de îmbătrânire artificială (P).



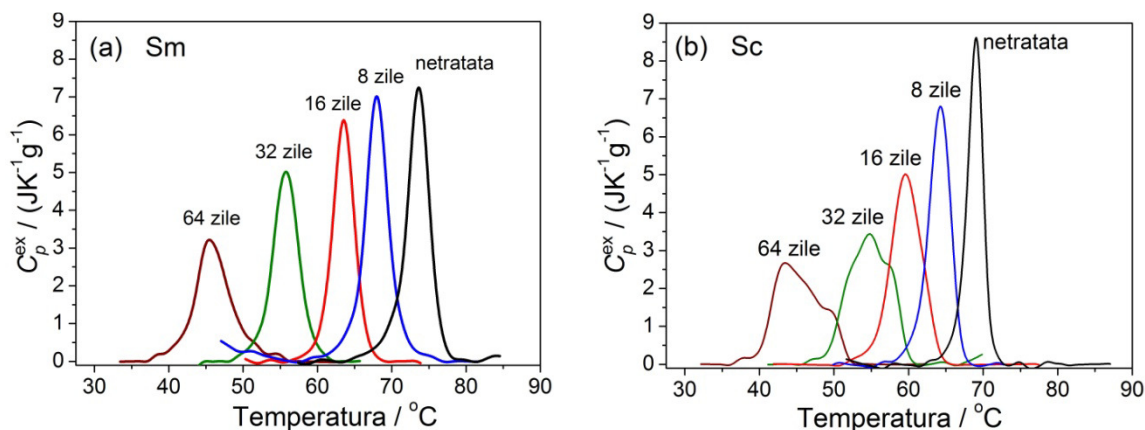
**Figura 8.** Abaterile procentuale de la valorile de referință (probele netratate) ale înălțimii curbei ( $C_p^{ex} \text{ max}$ ) cu timpul de expunere la 70 °C și 30 % UR pentru pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu quebracho, mimoza și castan, în comparație cu abaterea procentuală a  $C_p^{ex} \text{ max}$  pentru pergamentul supus aceluiași tratament de îmbătrânire artificială (P).



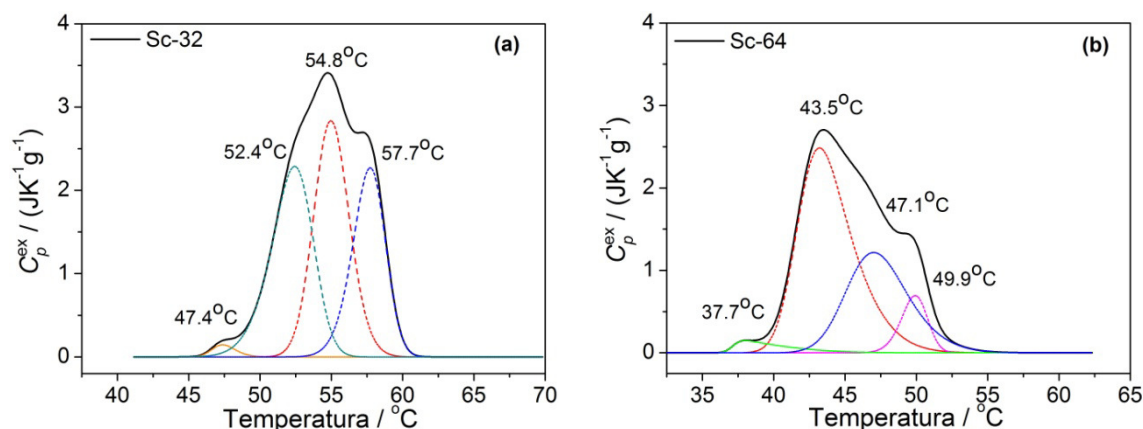
**Figura 9.** Abaterile procentuale de la valorile de referință (probele netratate) ale lățimii curbei la jumătatea înălțimii ( $\Delta T_{1/2}$ ) cu timpul de expunere la 70 °C și 30 % UR pentru pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu quebracho, mimoza și castan, în comparație cu abaterea procentuală a  $\Delta T_{1/2}$  pentru pergamentul supus aceluiași tratament de îmbătrânire artificială (P).



S-a observat că pieile se destabilizează termic treptat până la 16 zile, timp până la care, curbele micro DSC, menținându-și forma ascuțită, se deplasează către temperaturi mai mici. După 32 de zile de îmbătrânire artificială, curbele încep să se lărgescă (Figura 10a) ca apoi să se separe în două picuri (Figura 10b). Conversia populației de collagen nativ în două populații cu stabilități termice distincte a fost raportată și pentru pergamente supuse îmbătrânirii artificiale [9]. Mai multe populații de collagen cu stabilități termice apropiate au fost identificate doar în cazul pielii de oaie tăbăcită cu castan (Figura 11). Comportarea pielii de oaie tăbăcită cu castan, asemănătoare pergamentului, după 32 de zile de expunere, a fost atribuită descompunerii complexului collagen – castan, și anume procesului de *de-tăbăcire*. Studii de analiză termică [15] au arătat că atât îmbătrânirea naturală cât și cea artificială afectează mai mult taninul decât collagenul, ceea ce confirmă faptul că procesul de *de-tăbăcire* se datorează descompunerii taninului.



**Figura 10.** Curbele micro DSC de denaturare ale pieilor de oaie tăbăcite cu: (a) mimosa și (b) castan, netratate și îmbătrânite artificial prin expunere la 70 °C și 30 % UR pentru 8, 16, 32 și 64 de zile, ilustrând influența tipului de tanin asupra tendinței evolutive de deteriorare a pielii.

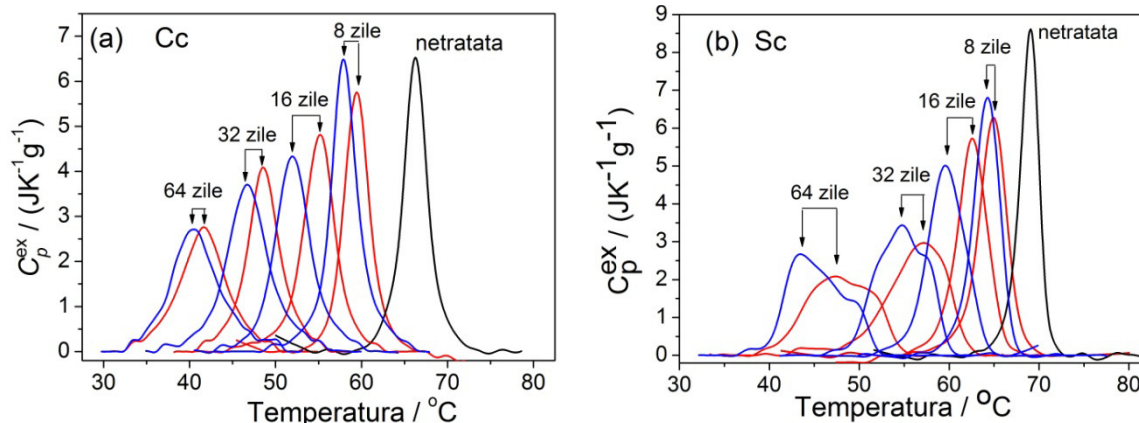


**Figura 11.** Deconvoluțiile curbelor micro DSC de denaturare a collagenului din pielea de oaie tăbăcită cu castan îmbătrânită artificial prin expunere la 70 °C și 30 % UR pentru: (a) 32 de zile și (b) 64 de zile, indicând prezența populațiilor de collagen cu stabilități termice distincte.

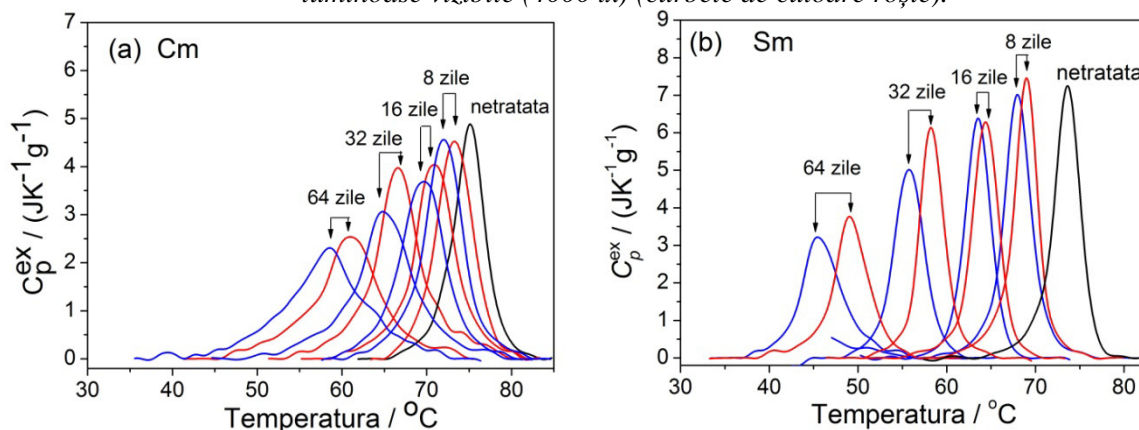
Conform rezultatelor obținute, se poate spune că evoluția deteriorării pieilor tăbăcite vegetal și îmbătrânite artificial parcurge următoarele etape: destabilizarea complexului collagen – tanin, *de-tăbăcirea* și denaturarea collagenului. După *de-tăbăcire*, pielea se comportă întocmai ca

pergamentul, fapt dovedit și de studiile prin Py-GS/MS care au arătat că pieile și pergamentele îmbătrânite natural prezintă compuși de descompunere similari [15].

Radiațiile luminoase vizibile induc un efect stabilizator pieilor tăbăcite vegetal. Pentru pielea tăbăcită cu castan (Figura 12), efectul stabilizator atinge un maxim după 16 zile de îmbătrânire artificială, după care scade treptat. Dimpotrivă, pentru pielea tăbăcită cu mimosa (Figura 13) și cu quebracho, acest efect de stabilizare crește cu creșterea timpului de expunere. Creșterea temperaturii de denaturare și o ușoară scădere a lățimii curbei micro DSC la jumătatea înălțimii au fost observate la pergamentele supuse îmbătrânilor hidrotermice pe termen scurt, în prezența radiațiilor luminoase vizibile [16], și atribuite formării de noi reticulări [9, 17]. În literatură a fost raportat faptul că, pe perioade lungi de tratament, efectele determinate de expunerea la radiații luminoase sunt înfrânte de efectele destabilizării termice [5, 9]. În consecință, profilul deteriorării pieilor tăbăcite vegetal și îmbătrânite artificial este determinat de echilibrul dintre cele două procese: stabilizarea termică prin reticulări și destabilizarea termică prin scindarea legăturilor peptidice și formarea de structuri intermediare.



**Figura 12.** Curbele micro DSC de denaturare a collagenului din pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu castan, netratate și îmbătrânite artificial prin expunere la 70 °C și 30 % UR, pentru 8, 16, 32 și 64 de zile, în absența radiațiilor luminoase vizibile (curbele de culoare albastră) și în prezența radiațiilor luminoase vizibile (4000 lx) (curbele de culoare roșie).



**Figura 13.** Curbele micro DSC de denaturare a collagenului din pieile de: (a) vițel și (b) oaie, tăbăcite cu mimosa, netratate și îmbătrânite artificial prin expunere la 70 °C și 30 % UR, pentru 8, 16, 32 și 64 de zile, în absența radiațiilor luminoase vizibile (curbele de culoare albastră) și în prezența radiațiilor luminoase vizibile (4000 lx) (curbele de culoare roșie).

Rezultatele obținute prin metoda DSC în flux de azot au demonstrat că faza cristalină a collagenului, atât din pergament cât și din pielea tăbăcită vegetal, nu este afectată în urma tratamentelor de îmbătrânire artificială aplicate, temperatura de denaturare a fazei cristaline a collagenului ( $T_d$ ) menținându-se constantă pe toată durata tratamentelor de îmbătrânire artificială: în jur de  $(221.8 \pm 2.4) ^\circ\text{C}$  pentru pergament și în jur de  $(246.6 \pm 4.3) ^\circ\text{C}$  pentru pielea tăbăcită vegetal.

Deteriorările la nivel molecular ale collagenului din pergament și din piele tăbăcită vegetal, survenite ca urmare a îmbătrânirii artificiale, au fost evaluate prin metoda FTIR-ATR. Pozițiile și intensitățile relative ale principalelor benzi de absorbție caracteristice collagenului reflectă modificările care intervin în structura pergamentului datorită diverselor mecanisme de deteriorare [6]. Raportul intensităților benzilor amidă I și amidă II ( $A_I/A_{II}$ ) este indicatorul gradului de scindare hidrolitică a legăturilor peptidice ale collagenului, valoarea acestuia fiind de aproximativ 1 pentru un pergament nou și crescând cu creșterea gradului de scindare hidrolitică a legăturilor peptidice [18]. Transformarea ireversibilă a structurii native (triplu helix) a collagenului în structură dezorganizată (gelatină) este indicată de deplasarea benzii  $A_{II}$  spre numere de undă mai mici, în raport cu banda  $A_I$ . Pentru un pergament nou, diferența între pozițiile benzilor  $A_{II}$  și  $A_I$  ( $\Delta\nu$ ) este de aproximativ  $90 - 95 \text{ cm}^{-1}$  și crește o dată cu formarea structurilor gelatinizate [18]. De asemenea, afectarea integrității triplului helix al collagenului este indicată și de raportul intensităților benzilor amidă III și  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{III}/A_{1450}$ ) [19]. S-a arătat că valoarea  $A_{III}/A_{1450}$  este de aproximativ 1 pentru collagenul cu conformație intactă de triplu helix și de circa 0.5 pentru collagenul denaturat [20]. Oxidarea lanțurilor polipeptidice ale collagenului este indicată în spectru la aproximativ  $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ), bandă de absorbție atribuită formării compușilor carbonilici/ carboxilici liberi [6, 18, 21].

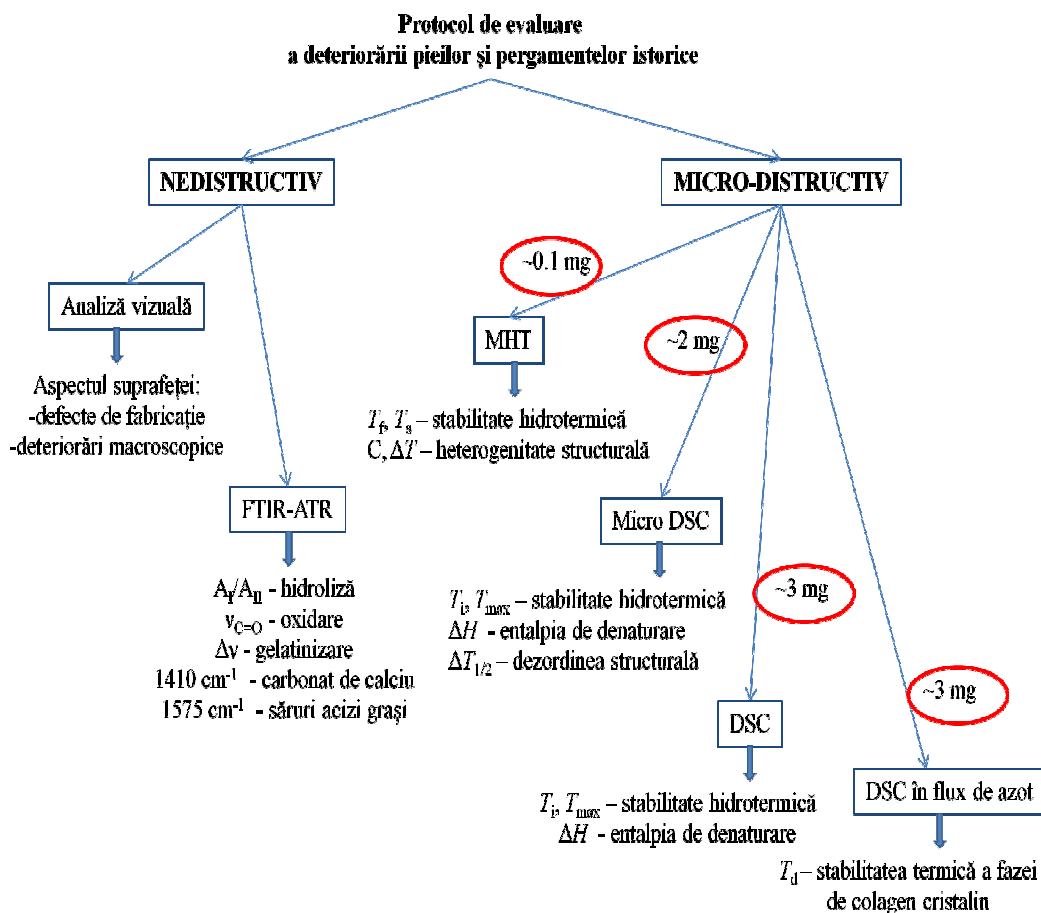
Tratamentele de îmbătrânire artificială aplicate au indus scindarea hidrolitică progresivă a legăturilor peptidice ale collagenului din pergament. În ceea ce privește pielea tăbăcită vegetal, acest proces a fost evident doar pentru pielea de oaie tăbăcită cu taninuri condensabile (mimosa și quebracho), expusă la  $70 ^\circ\text{C}$ , 30 % UR și radiații luminoase din domeniul vizibil. Oxidarea lanțurilor polipeptidice ale collagenului a fost observată doar în anumite zone de pe suprafața cu foliculii piloși a pergamentelor, nefiind evidentă în cazul pieilor tăbăcite vegetal. Integritatea structurii native a collagenului, atât din pergament cât și din piele, nu a fost afectată în urma tratamentelor de îmbătrânire artificială aplicate.



## CAPITOLUL VI

### ELABORAREA PROTOCOLULUI DE EVALUARE A DETERIORĂRII PIEILOR ȘI PERGAMENTELOR ISTORICE

Rezultatele obținute în urma caracterizării materialelor colagenice manufacturate recent și îmbătrânite artificial au permis elaborarea unui protocol de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice, care este prezentat schematic în Figura 14. Protocolul se aplică obiectelor de patrimoniu din piele sau pergament în manieră diferențiată, în funcție de: (i) posibilitatea de prelevare și de cantitatea de probă disponibilă și (ii) accesul la tehnicile fizico-chimice de analiză. În cazul în care prelevarea de probă nu este posibilă, evaluarea deteriorărilor unui obiect de patrimoniu din piele sau pergament se realizează în mod nedistructiv: prin analiză vizuală și prin spectrometrie în infraroșu cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR). Informații valoroase privind nivelul de deteriorare a materialelor colagenice pot fi obținute în mod micro-distructiv, prin prelevare de probe, varianta micro-distructivă a protocolului de evaluare incluzând metodele MHT, DSC în apă, micro DSC și DSC în flux de azot. În condiții ideale, în care există disponibilă o cantitate de probă de aproximativ 5 mg și acces la toate tehnicile de analiză, obiectul de patrimoniu ar trebui evaluat atât nedistructiv (analiză vizuală și metoda FTIR-ATR) cât și micro-distructiv (metodele MHT, micro DSC și DSC în flux de azot), pentru a obține o imagine corectă și completă a deteriorării structurii colagenice a obiectelor de patrimoniu din pergament sau piele.



**Figura 14.** Protocolul de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice.

## CAPITOLUL VII

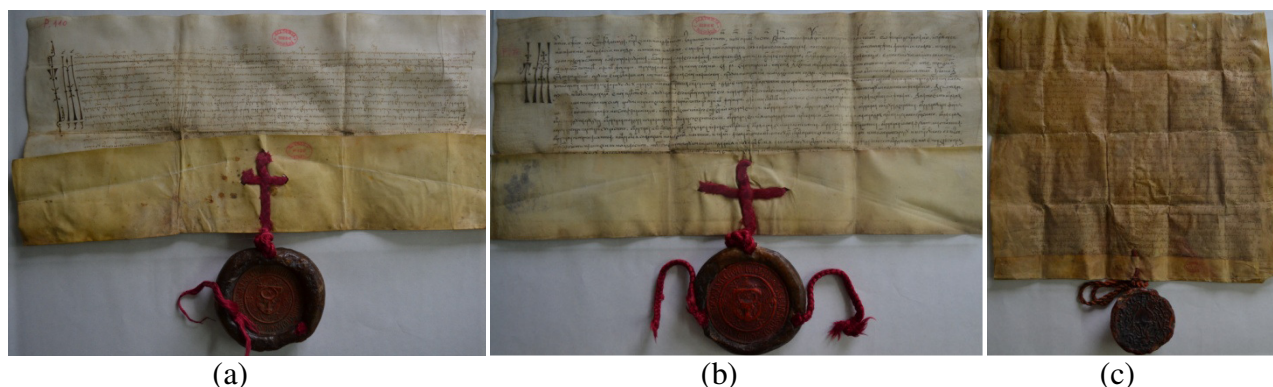
### APLICAREA PROTOCOLULUI DE EVALUARE A DETERIORĂRII PIEILOR ȘI PERGAMENTELOR ISTORICE

#### VII.1 Studiul unei colecții de documente pe suport de pergament

33 de documente scrise pe suport de pergament, emise de Cancelaria Moldovei în perioada domniei lui Ștefan cel Mare, reprezentând acte formale domnești care serveau ca titlu de proprietate sau de privilegiu, aparținând Bibliotecii Academiei Române, au fost investigate conform protocolului de evaluare elaborat, utilizând metodele: analiza vizuală, FTIR-ATR și MHT. În Figura 15 sunt prezentate trei dintre documentele investigate.

La evaluarea macroscopică au fost urmărite atât caracteristicile care indică calitatea procesului de fabricație: culoare, transparență, flexibilitate, prezența depozitelor de carbonat de calciu, venozităților și "sângerărilor" etc. cât și analiza aspectelor caracteristice proceselor de deteriorare mecanică, termică, datorată umidității, microbiologică sau datorată insectelor și rozătoarelor [22, 23]. S-a constatat că pergamentele întrebuințate pentru scrierea documentelor de cancelarie sunt de o foarte bună calitate, cu grosime uniformă și fără defecte evidente, cu o foarte bună preparație a suprafeței destinată scrierii, de culoare deschisă și cu aspect mat și catifelat.

Evaluarea microscopică a avut ca scop determinarea speciei de animal utilizată pentru manufacturarea pergamentului pe baza aranjamentului foliculilor piloși. Aproximativ jumătate din pergamentele studiate au fost manufacturate din piei de vițel (51 %), restul fiind obținute din piei de capră (27 %) și de oaie (21 %). Studii anterioare au demonstrat existența unei corelații între aria geografică și speciile de animale folosite la manufacturarea pergamentelor. Datorită numărului mic de documente analizate nu se poate spune cu precizie de unde proveneau pergamentele în Moldova. Însă, procentul ridicat de pergamente din piele de vițel finisate pe ambele fețe sugerează că acestea ar fi putut fi importate din Europa de Nord. Pergamentelor de origine caprină și ovină li se poate atribui o proveniență italiană.

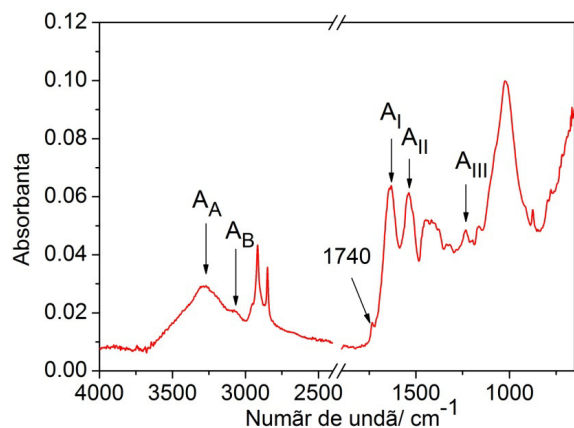


**Figura 15.** Imagini de ansamblu ale documentelor: (a) P110 – pergament de culoare albă, bine lucrat, șlefuit și neted pe partea cu text; (b) P170 – pergament de culoare alb – gălbui, bine lucrat, șlefuit și neted pe ambele părți și (c) P290 – fals de epocă de culoare brună-roșiatică, cu aspect ceros, translucid.

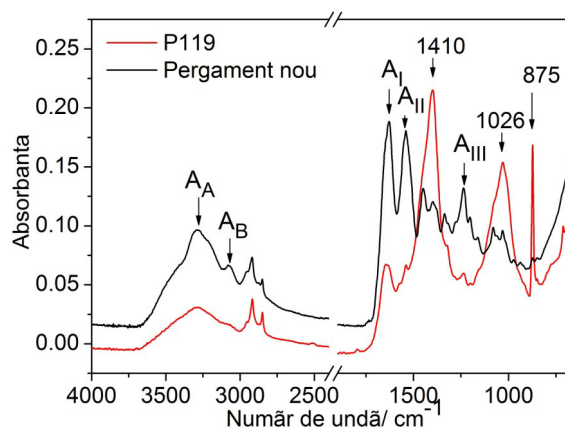
Documentele prezintă deformări mecanice pe suprafețe extinse, franjurări marginale, lacune și sfâșieri pe liniile de pliere, pete vechi de culoare brună și depuneri de murdărie, halouri de umezeală care au antrenat praful, pete de ceară, orificii de zbor provocate de insecte, lacune provocate de rozătoare, pete de culoare roz-violet datorate acumulării metaboliților mușcăiurilor. Pe lângă acestea, au fost observate și semne ale unor degradări produse de factori

fizici și chimici, jumătate din documente prezentând degradări termice (zone contractate) și provocate de apă (ondulări, halouri de umiditate).

Prin metoda FTIR-ATR au fost evaluate deteriorările la nivel molecular: scindarea legăturilor peptidice ale collagenului, oxidarea și gelatinizarea, și au fost identificate materialele adăugate pergamentului și formate în procesele de îmbătrânire. În pofida aspectului precar al documentelor, rezultatele obținute au confirmat o stare de conservare bună a suprafeței la nivel molecular. Analiza tuturor spectrelor FTIR-ATR înregistrate a demonstrat absența degradării prin hidroliză și a gelatinizării collagenului, valorile indicatorilor corespunzători fiind apropiate de cele ale unui pergament nou ( $A_I/A_{II} \leq 1$  și, respectiv,  $\Delta\nu \leq 95 \text{ cm}^{-1}$ ) [6, 18]. Cu toate acestea, suprafața nescrisă a tuturor pergamentelor, aflată în contact direct cu mediul ambiant, este afectată de procese de degradare oxidativă (Figura 16). Toate pergamentele prezintă carbonat de calciu ( $1410 \text{ cm}^{-1}$  și  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) în cantități mici, exceptând câteva zone ale unor documente, precum documentul P119 (Figura 17), care prezintă cantitate foarte mare de  $\text{CaCO}_3$ . Prezența  $\text{CaCO}_3$  în cantitate mică este un argument care susține afirmația precedentă privind calitatea superioară a pergamentelor. De asemenea, pentru toate pergamentele analizate a fost semnalată banda la  $1026 \text{ cm}^{-1}$  atribuită aluminosilicaților, fapt care confirmă observațiile vizuale privind praful aderent la suprafață (Figura 17).

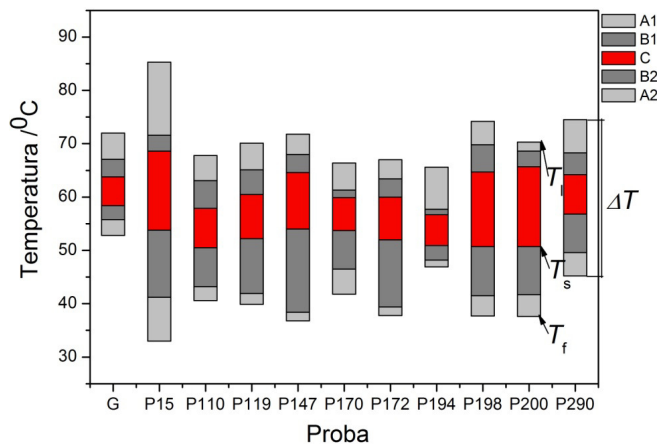


**Figura 16.** Spectrul FTIR-ATR al documentului P159, cu evidențierea principalelor benzi caracteristice collagenului ( $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_I$ ,  $A_{II}$  și  $A_{III}$ ) și a benzii specifice compușilor carbonilici și carboxilici liberi ( $1740 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figura 17.** Spectre FTIR-ATR suprapuse: pergament nou (negru) și documentul P119 (roșu), cu evidențierea principalelor benzi caracteristice collagenului ( $A_A$ ,  $A_B$ ,  $A_I$ ,  $A_{II}$  și  $A_{III}$ ) și a benzilor specifice carbonatului de calciu ( $1410$  și  $875 \text{ cm}^{-1}$ ) și aluminosilicaților ( $1026 \text{ cm}^{-1}$ ).

Pentru determinarea stabilității hidrotermice prin metoda MHT au fost selectate 10 documente din care a fost prelevată câte o micro-probă (câteva fibre de pergament) dintr-o zonă cu aspect degradat. În Figura 18 sunt ilustrate grafic intervalele de contracție ale probelor de pergament cu evidențierea indicatorilor stabilității hidrotermice. Valorile temperaturii de contracție ( $T_s$ ) ale pergamentelor investigate, de peste  $50^\circ\text{C}$ , indică o stabilitate hidrotermică comparabilă cu cea a pergamentului nou. Cu toate acestea, prezența populațiilor de collagen instabile și pregelatinizate, sugerată de valorile mici ale temperaturii de contracție a primei fibre ( $T_f$ ), denotă un grad mediu de deteriorare.



**Figura 18.** Ilustrarea grafică a intervalelor de contracție (A1, B1, C, B2, A2), cu evidențierea temperaturii la care are loc contracția primei fibre ( $T_f$ ), temperaturii de contracție ( $T_s$ ), temperaturii la care se contractă ultima fibră ( $T_f$ ) și a intervalului total de contracție ( $\Delta T$ ), pentru pergamentul nou de capră (G) și pentru 10 pergamente emise de Cancelaria Moldovei în vremea domniei lui Ștefan cel Mare.

Chiar dacă pergamentele prezintă semne de deteriorare superficială și mecanică vizibile cu ochiul liber, atât spectroscopia FTIR-ATR cât și metoda MHT au relevat un nivel scăzut de deteriorare a collagenului. Efectele deteriorării mecanice s-au răsfrânt, din păcate, asupra cernelii determinând reducerea lizibilității în zonele de pliure și chiar pierderea materială a textului.

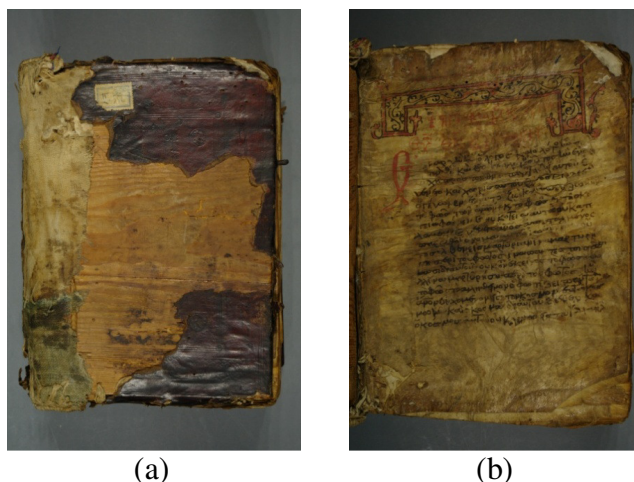
## VII.2 Investigarea Testamentului lui Marco Polo

Testamentul lui Marco Polo, scris pe pergament, datează din anul 1328 și se păstrează la Biblioteca Națională Marciana din Veneția. Prin analiza vizuală au fost determinate aspectele macroscopice, fizico-chimice și morfologice ale pergamentului și a fost identificată specia de animal utilizată la manufacturarea pergamentului. Evaluarea stării de conservare a pergamentului s-a realizat prin metodele FTIR-ATR și MHT.

Pergamentul utilizat pentru redactarea Testamentului lui Marco Polo este manufacturat din piele de capră, este rigid și opac și se caracterizează prin numeroase defecte de fabricație care denotă o calitate inferioară a procesului de fabricație. În ciuda lipsei de îndemânare a producătorului de pergament care a influențat aspectul estetic, a degradărilor mecanice și a petelor de apă, pergamentul prezintă o stare bună a suprafeței la nivel molecular, confirmată de rezultatele obținute prin metoda FTIR-ATR. Cu toate acestea, stabilitatea hidrotermică destul de mică, datorată prezenței populațiilor de collagen instabile și pregelatinizate, indică un grad avansat de deteriorare a straturilor inferioare ale pergamentului.

## VII.3 Evaluarea deteriorării unui manuscris bizantin

Pe baza protocolului elaborat a fost evaluată starea de conservare a unui manuscris bizantin aparținând Centrului de Cercetări Slavo-Bizantine "Ivan Dujčev" din Sofia. Manuscrisul bizantin este un palimpsest (Figura 19) al cărui text inițial datează de la sfârșitul secolului IX – începutul secolului X și conține cântări bizantine scrise în întregime cu majuscule, iar cel de-al doilea strat este un Leționar din secolul al XIII – lea. Coperta manuscrisului este din lemn, acoperită cu piele. Atât pergamentul cât și pielea au fost evaluate vizual și prin metodele FTIR-ATR, MHT, DSC în apă și DSC în flux de azot. Aplicarea metodelor micro-distructive s-a realizat pentru 4 micro-probe de pergament și o micro-probă de piele.



**Figura 19.** Imagini ale manuscrisului bizantin aparținând Centrului de Cercetări Slavo-Bizantine “Ivan Dujčev” din Sofia: (a) coperta din lemn acoperită cu piele și (b) foaie de pergament rigidă, cu aspect sticlos, de culoare galben închis.

Sub aspect vizual, atât pielea cât și pergamentul par puternic deteriorate. Foile de pergament sunt rigide și încrețite, de culoare galben închis și au aspect sticlos și gelatinizat (Figura 19b), iar pielea este rigidă și fragilă (Figura 19a). Conform analizelor FTIR-ATR, microprobele de pergament investigate sunt afectate de procese de scindare hidrolitică a legăturilor peptidice ale collagenului și de gelatinizare. Gelatinizarea este predominantă la suprafața foilor de pergament, așa cum rezultă și din analiza vizuală. Astfel, chiar și la mici variații de temperatură și umiditate relativă, suprafața sticloasă și gelatinizată a pergamentului s-ar putea exfolia, ceea ce ar putea conduce la pierderea parțială sau totală a scrisului și a decorațiunilor. Stabilitatea hidrotermică destul de mare, precum și starea bună a fazei de collagen cristalin, indică un grad mic de hidroliză a straturilor inferioare ale pergamentului. Spre deosebire de pergament, pielea prezintă o ușoară denaturare a fazei de collagen cristalin.

#### **VII.4 Evaluarea deteriorării unei haine militare**

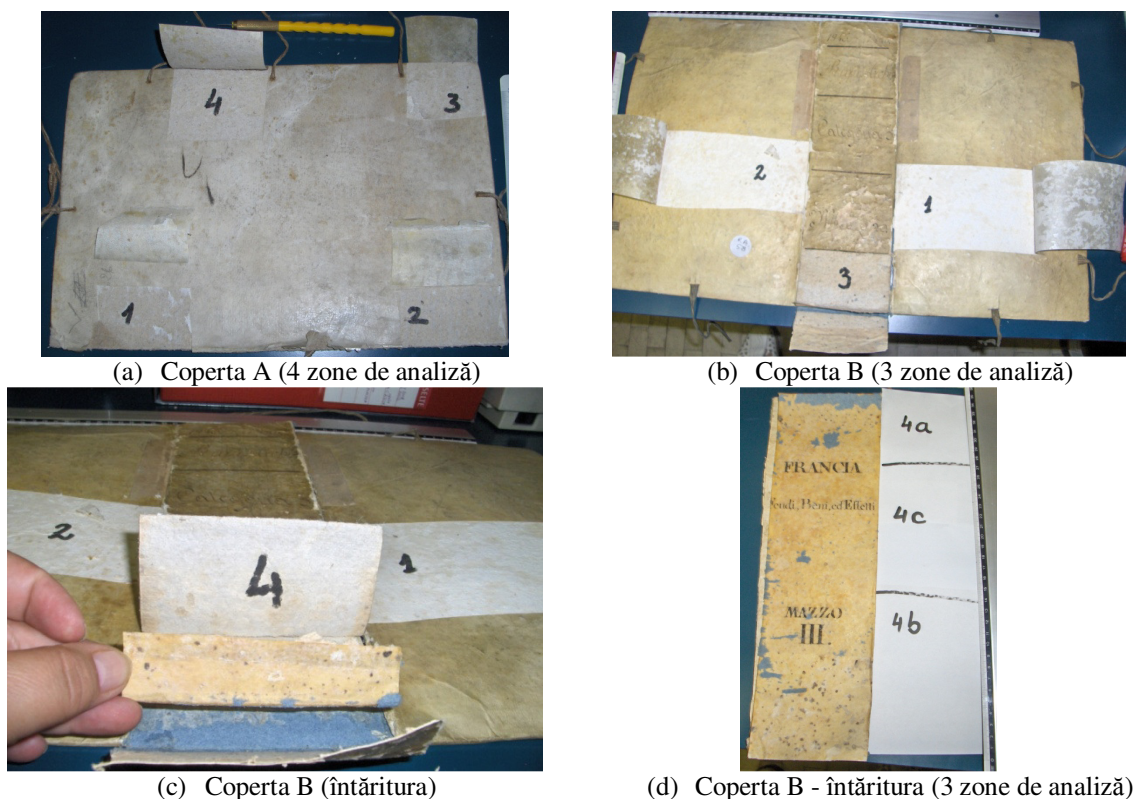
Pe baza protocolului elaborat a fost evaluată deteriorarea unei haine militare din piele, care datează din secolele XVI – XVII și se păstrează la Muzeul Județean de Istorie din Brașov.

Conform rezultatelor analizelor MHT și DSC în apă, stabilitatea hidrotermică a majorității probelor de piele prelevate din haina militară este foarte mică indicând un grad avansat de deteriorare. Acest lucru este confirmat și de rezultatele analizei DSC în flux de azot care denotă o alterare semnificativă a fazei cristaline a collagenului. În consecință, rezultatele analizelor MHT și DSC vin să contrazică observațiile vizuale conform cărora starea de conservare a hainei militare ar fi una bună.

#### **VII.5 Evaluarea deteriorării unor coperte de pergament**

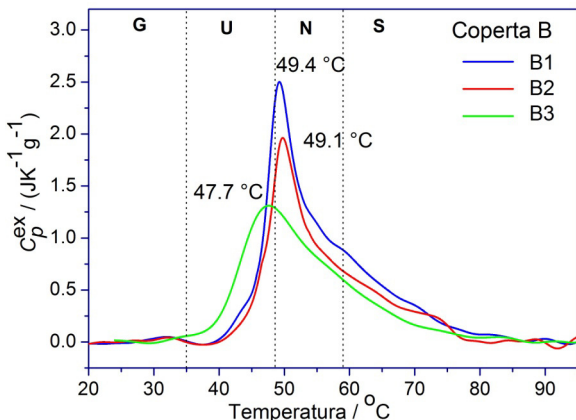
Două coperte din pergament (Figura 20), datate din secolul XIX și donate în scop științific de către Arhivele de Stat din Torino, au fost evaluate conform protocolului elaborat, fiind utilizate metodele MHT, micro DSC și FTIR-ATR.



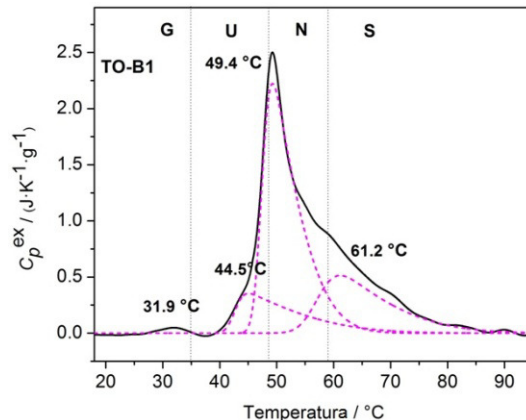


**Figura 20.** Imaginile copertelor din pergament cu evidențierea zonelor din care au fost prelevate probele pentru analiză

S-a demonstrat că, la îmbătrânirea artificială progresivă a pergamentului, populația de collagen nativ (N) se transformă continuu în structuri de collagen destabilizate termic (U) și chiar gelatină (G), curba micro DSC lărgindu-se, micșorându-se și deplasându-se spre temperaturi din ce în ce mai mici [3, 5]. Domeniul de temperatură în care are loc denaturarea collagenului a fost împărțit în 4 intervale: (1)  $T_{\max} > 58\text{ }^{\circ}\text{C}$  - collagen stabilizat (S); (2)  $48\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{\max} \leq 58\text{ }^{\circ}\text{C}$  - collagen nativ sau stabil (N); (3)  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_{\max} \leq 48\text{ }^{\circ}\text{C}$  - collagen instabil (U) și (4)  $T_{\max} \leq 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelatină (G) [5]. Deconvoluția curbelor micro DSC ale probelor de pergament prelevate din copertele A și B a relevat coexistența populațiilor de collagen cu stabilități termice distincte (Figurile 21 și 22). În funcție de temperatura de denaturare, populațiile de collagen identificate au fost încadrate în cele patru intervale de temperatură, descrise mai sus, cuantificarea acestora realizându-se pe baza procentului entalpiei de denaturare corespunzătoare fiecărei fracții [24] (Tabelul 1). Coexistența populațiilor de collagen cu stabilități termice distincte și, implicit, heterogenitatea structurii fibrilare este indicată și de valorile  $\Delta T_{1/2}$  mari obținute. În toate cazurile, structura fibrilară a collagenului din pergament este afectată, valorile  $\Delta H$  fiind cu aproximativ 50 % mai mici decât cea obținută pentru pergamentul nou. Cu toate acestea, majoritatea probelor de pergament investigate se caracterizează printr-un procent mare, de peste 90 %, de collagen nativ (N) și stabilizat (S), care indică o bună stabilitate termică și structurală. În toate cazurile, au fost puse în evidență cantități mici de structuri de collagen instabile, pregelatinizate și gelatină. Conform rezultatelor micro DSC, copertele de pergament investigate prezintă un grad mediu de deteriorare, fapt confirmat și de rezultatele analizei MHT.



**Figura 21.** Curbele micro DSC corespunzătoare denaturării termice a collagenului din probele de pergament prelevate din coperta B.



**Figura 22.** Deconvoluția curbei micro DSC a probei de pergament B1, prelevată din coperta B.

**Tabelul 1.** Temperatura de denaturare și procentul de entalpie corespunzător fiecărei populații de collagen din probele de pergament investigate, precum și entalpia de denaturare ( $\Delta H$ ), lățimea curbei micro DSC la jumătatea înălțimii ( $\Delta T_{1/2}$ ) și înălțimea curbei ( $C_p^{ex} \max$ ).

| Proba                                      | $\Delta H /$<br>$J \cdot g^{-1}$ | $\Delta T_{1/2}$<br>$^{\circ}C$ | $C_p^{ex} \max$<br>$/ J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$ | G                         |                 | U                         |                 | N                         |                 | S                         |                 |
|--------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
|                                            |                                  |                                 |                                                    | $T_{max}/$<br>$^{\circ}C$ | %<br>$\Delta H$ | $T_{max}/$<br>$^{\circ}C$ | %<br>$\Delta H$ | $T_{max}/$<br>$^{\circ}C$ | %<br>$\Delta H$ | $T_{max}/$<br>$^{\circ}C$ | %<br>$\Delta H$ |
| Pergament nou                              | 42.5<br>$\pm 2.4$                | 3.6<br>$\pm 0.4$                | 5.4<br>$\pm 0.5$                                   | -                         | -               | -                         | -               | 57.9<br>$\pm 1.0$         | 48              | 64.1<br>$\pm 0.8$         | 52              |
| Coperta A (4 zone de analiză)              |                                  |                                 |                                                    |                           |                 |                           |                 |                           |                 |                           |                 |
| A1                                         | 27.5                             | 12.0                            | 1.6                                                | -                         | -               | 36.2<br>47.2              | 10<br>61        | -                         | -               | 60.3                      | 29              |
| A2                                         | 27.3                             | 12.1                            | 1.8                                                | 33.7                      | 7               | -                         | -               | 48.3                      | 62              | 60.6                      | 31              |
| A3                                         | 30.9                             | 10.8                            | 2.3                                                | 33.6                      | 6               | -                         | -               | 50.2                      | 64              | 59.6                      | 30              |
| A4                                         | 26.3                             | 11.2                            | 2.0                                                | 33.4                      | 5               | -                         | -               | 49.2                      | 67              | 61.0                      | 28              |
| Coperta B (3 zone de analiză)              |                                  |                                 |                                                    |                           |                 |                           |                 |                           |                 |                           |                 |
| B1                                         | 28.7                             | 6.4                             | 2.6                                                | 31.9                      | 3               | 44.5                      | 13              | 49.4                      | 48              | 61.2                      | 36              |
| B2                                         | 26.6                             | 7.9                             | 2.4                                                | 32.6                      | 4               | -                         | -               | 49.1                      | 61              | 62.5                      | 35              |
| B3                                         | 24.5                             | 12.1                            | 1.9                                                | -                         | -               | 47.7<br>39.2              | 62<br>4         | -                         | -               | 60.9                      | 34              |
| Coperta B - întăritura (3 zone de analiză) |                                  |                                 |                                                    |                           |                 |                           |                 |                           |                 |                           |                 |
| B4_a                                       | 20.5                             | 5.6                             | 2.2                                                | -                         | -               | -                         | -               | 51.0                      | 65              | 58.3                      | 35              |
| B4_b                                       | 18.8                             | 4.6                             | 2.0                                                | -                         | -               | 39.6                      | 11              | 51.7                      | 56              | 62.0                      | 33              |
| B4_c                                       | 21.0                             | 6.0                             | 2.0                                                | -                         | -               | 39.3                      | 10              | 51.8                      | 56              | 61.6                      | 34              |

Rezultatele FTIR-ATR au arătat că suprafața copertelor de pergament este slab afectată de procese de scindare hidrolitică a legăturilor peptidice ale collagenului și doar unele zone prezintă degradare prin oxidare. Toate pergamentele investigate prezintă pe suprafață carbonat de calciu și aluminosilicați. În spectrele FTIR-ATR ale probelor prelevate din întăritura copertei B a fost identificat oxalatul de calciu, prin benzile sale caracteristice de la  $1618 \text{ cm}^{-1}$  și  $1320 \text{ cm}^{-1}$  care, cel mai probabil, este consecința unui atac fungic [25].

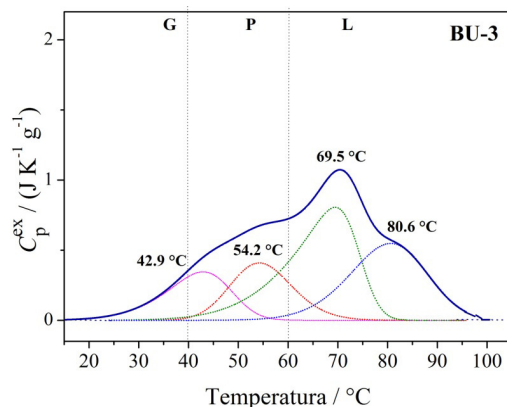
## VII.6 Evaluarea deteriorării unor piei istorice

Conform protocolului elaborat a fost evaluată starea de conservare a unor obiecte de patrimoniu din piele aparținând unor muzee naționale (Tabelul 2). Din fiecare obiect de patrimoniu a fost prelevată câte o micro-probă dintr-o zonă cu aspect puternic deteriorat și investigată prin metodele MHT și micro DSC.

**Tabelul 2.** Lista obiectelor de patrimoniu din piele.

| Simbol probă | Obiect                         | Datare               | Aparținător                                             |
|--------------|--------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| BU-1         | Teacă sabie                    | Secol XVIII          | Muzeul Militar Național “Regele Ferdinand I”, București |
| BU-2         | Chiurasă                       | Secol XVI            |                                                         |
| BU-3         | Mâner de sabie 1               | 1837                 |                                                         |
| BU-4         | Mâner de sabie 2               | Secol XIX            |                                                         |
| BU-5         | Teacă de iatagan               | Nedată               |                                                         |
| BU-6         | Curea                          | 1860                 |                                                         |
| BU-7         | Tapiserie din piele de Cordova | Nedată               | Muzeul Național “Cotroceni”, București                  |
| BU-8         | Copertă de carte               | Secol XVIII          | Muzeul Național de Istorie a României, București        |
| BU-9         | Cufăr Manuc-Bei                | Secolele XVIII - XIX | Muzeul Municipiului București                           |
| BU-10        | Tabacheră                      | Secol XIX            |                                                         |

Pentru majoritatea pieilor de patrimoniu investigate au fost puse în evidență mai multe populații de collagen cu stabilități termice distincte, de la structuri collagenice puternic legate de moleculele de tanin ( $T_{\max} > 80^\circ \text{C}$ ) până la structuri collagenice nelegate de tanin ( $T_{\max} < 60^\circ \text{C}$ ) (Figura 23). Pe baza acestor observații, domeniul de temperatură în care au loc tranzițiile de denaturare a collagenului din piele a fost împărțit în trei intervale: (1) *intervalul L* în care au loc tranzițiile termice ale populațiilor de collagen strâns legate de matricea de tanin ( $60^\circ \text{C} < T_{\max} < 85^\circ \text{C}$ ); (2) *intervalul P* în care au loc tranzițiile termice ale populațiilor de collagen nelegate de matricea de tanin ( $40^\circ \text{C} < T_{\max} < 60^\circ \text{C}$ ) și (3) *intervalul G* în care are loc tranziția collagenului gelatinizat ( $T_{\max} \leq 40^\circ \text{C}$ ). Tranzițiile termice ale diferitelor populații de collagen identificate prin deconvoluție au putut fi alocate unuia dintre intervalele menționate mai sus, în funcție de temperatura de denaturare ( $T_{\max}$ ) a lor. Această clasificare a permis cuantificarea populațiilor de collagen identificate pe baza procentului corespunzător entalpiei de denaturare a acestora (Tabelul 3).



**Figura 23.** Curba micro DSC corespunzătoare denaturării termice a collagenului din proba de piele BU-3.



**Tabelul 3.** Stabilitatea termică și procentul diferitelor populații de collagen în pieile de patrimoniu, precum și entalpia de denaturare ( $\Delta H$ ) și lățimea curbei micro DSC la jumătatea înălțimii ( $\Delta T_{1/2}$ ).

| Proba           | Populația G                               |                                   |                      |              | Populația P          |                | Populația L          |              |
|-----------------|-------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------|----------------------|----------------|----------------------|--------------|
|                 | $\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | $\Delta T_{1/2} / ^\circ\text{C}$ | $T / ^\circ\text{C}$ | % $\Delta H$ | $T / ^\circ\text{C}$ | % $\Delta H$   | $T / ^\circ\text{C}$ | % $\Delta H$ |
| Piele nouă (Sc) | $26.8 \pm 2.2$                            | $2.4 \pm 0.2$                     |                      |              |                      |                | $69.1 \pm 1.3$       | 100          |
| BU-1            | 37.8                                      | 39.8                              | -                    | -            | 39.5<br>47.5         | 12<br>40       | 66.0<br>84.4         | 35<br>13     |
| BU-2            | 31.3                                      | 28.9                              | -                    | -            | 39.0<br>47.0         | 4<br>55        | 65.4<br>82.8         | 31<br>10     |
| BU-3            | 36.6                                      | 35.7                              | -                    | -            | 42.9<br>54.2         | 14<br>16       | 69.5<br>80.6         | 42<br>28     |
| BU-4            | 7.3                                       | 10.7                              | 38.5                 | 78           | 55.0                 | 22             | -                    | -            |
| BU-5            | 7.1                                       | 11.0                              | -                    | -            | 45.2<br>50.0<br>55.4 | 12<br>75<br>13 | -                    | -            |
| BU-6            | 28.9                                      | 14.7                              | 33.6                 | 5            | 48.2<br>60.3         | 74<br>6        | 76.6<br>84.9         | 6<br>9       |
| BU-7            | 9.8                                       | 10.6                              | 33.7                 | 66           | 42.6                 | 17             | 85.1                 | 17           |
| BU-8            | 16.6                                      | 6.5                               | -                    | -            | -                    | -              | 66.2<br>75.7         | 81<br>19     |
| BU-9            | 18.5                                      | 4.8                               | 20÷30                | 7            | 55.1                 | 82             | 64.9                 | 11           |
| BU-10           | 44.6                                      | 10.4                              | -                    | -            | 44.2<br>51.1         | 10<br>42       | 69.0<br>84.4         | 39<br>9      |

S-a constatat că pieile istorice sunt amestecuri complexe de populații de collagen și gelatină cu stabilități termice distincte. Identificarea timpurie a formelor de collagen destabilizate, pregelatinizate și gelatină ajută la preîntâmpinarea eventualelor deteriorări ireversibile cauzate de condițiile de mediu sau de tratamentele de conservare/ restaurare aplicate. Rezultatele analizei micro DSC au permis încadrarea pieilor istorice în trei categorii, și anume: stabile termic (stabilitatea termică scade în ordinea BU-3 > BU-10 > BU-1  $\approx$  BU-2), moderat stabile (stabilitatea termică scade în ordinea BU-8 > BU-9  $\approx$  BU-6 > BU-5) și instabile (BU-7 mai instabil decât BU-4). În plus, indicatorii micro DSC au fost corelații cu indicatorii MHT, pentru evaluarea activității de contracție a fibrelor de pieile istorică fiind luați în considerare atât  $T_f$  și  $T_s$  cât și intervalele de contracție  $C$  și  $\Delta T$ . Rezultatele obținute confirmă potențialul ridicat al unei analize sistematice a deteriorării pieilor din obiecte de patrimoniu pe baza metodelor micro DSC și MHT.

## CONCLUZII

Microscopia termică (MHT), calorimetria diferențială dinamică (DSC) și spectrometria în infraroșu (FTIR) s-au dovedit adecvate și extrem de utile pentru caracterizarea îmbătrânirii artificiale a collagenului din pergament și din pielea tăbăcită vegetal și pentru evaluarea deteriorării materialelor collagenice istorice. Testarea capacităților acestor tehnici s-a realizat pe materiale collagenice (pergamente și piei tăbăcite vegetal) manufacturate recent și îmbătrânite artificial, utilizând metodele: MHT, DSC în apă, DSC în flux de azot, micro DSC și FTIR-ATR.

Rezultatele obținute pentru materialele collagenice noi și îmbătrânite artificial au permis stabilirea unor indicatori pentru identificarea și monitorizarea deteriorării structurii collagenice din pergament și din pielea tăbăcită vegetal, specifici pentru fiecare metodă de analiză aplicată, pe baza cărora au fost evaluate efectele induse de acțiunea principalilor factori ambientali considerați (căldură, umiditate și radiații luminoase din domeniul vizibil).

De asemenea, pe baza rezultatelor obținute pentru materialele collagenice manufacturate recent și îmbătrânite artificial, a fost elaborat un protocol de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor istorice. Modul în care se poate aplica protocolul de evaluare elaborat pe obiecte din piele și/sau pergament cu valoare de patrimoniu depinde atât de posibilitatea de prelevare și de cantitatea de probă disponibilă, cât și de accesul la aparatura analitică. Varianta nedistructivă a protocolului prevede utilizarea analizei vizuale și a spectrometriei în infraroșu (FTIR-ATR). Analiza vizuală, la nivel macroscopic și microscopic, furnizează informații privind calitatea materialului și aspecte caracteristice deteriorărilor cu caracter izolat, în timp ce deteriorările la nivel molecular (scindarea hidrolitică a legăturilor peptidice, oxidarea lanțurilor polipeptidice, gelatinizarea) și identificarea materialelor adăugate în procesul de fabricație sau formate ulterior sunt obținute prin aplicarea metodei FTIR-ATR. Varianta micro-distructivă a protocolului de evaluare include metodele MHT, DSC în apă, micro DSC și DSC în flux de azot, care oferă informații calitative și cantitative privind deteriorarea obiectelor de patrimoniu din piele și/sau pergament. Dacă este disponibilă o cantitate foarte mică de probă (0.1 mg) se poate aplica metoda MHT, prin care se evaluează activitatea de contracție a fibrelor de piele sau pergament. O cantitate mai mare de probă (2 - 5 mg) și accesul la un echipament DSC permit obținerea de informații complementare și precise privind stabilitatea hidrotermică la nivel mezosopic a collagenului și stabilitatea termică a fazei cristaline a collagenului, precum și procentul populațiilor de collagen instabile, pregelatinizate și gelatinizate. Pe baza acestor informații se stabilește „sensibilitatea” ambientală a materialelor istorice.

Utilitatea protocolului de evaluare a deteriorării pieilor și pergamentelor a fost confirmată de rezultatele obținute pentru obiecte cu valoare de patrimoniu. Aplicarea în manieră diferențiată a protocolului pe obiecte de patrimoniu din piele și/sau pergament (documente emise de Cancelaria Moldovei în vremea domniei lui Ștefan cel Mare (secol XV), Testamentul lui Marco Polo (secol XIV), un palimpsest bizantin din secolul IX (rescris în secolul XIII), o haină militară datată în perioada secolelor XVI – XVII etc.) a permis determinarea stării de conservare a acestora, contribuind astfel la luarea deciziilor corecte privind condițiile de depozitare și expunere și/sau la selecționarea tratamentelor de conservare sau restaurare.

S-a demonstrat că aplicarea protocolului de evaluare a deteriorării pe obiecte din piele și/sau pergament cu valoare de patrimoniu contribuie la cunoașterea, conservarea și valorificarea patrimoniului cultural din România și din străinătate.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] R. Larsen, M. Vest, K. Nielsen, *Determination of Hydrothermal Stability (Shrinkage Temperature)*, În: STEP Leather Project *Protection and Conservation of European Cultural Heritage*, Raport de cercetare nr.1 (1994):151-164.
- [2] C.A. Miles, T.V. Burjanadze, J.A. Bailey *The Kinetics of the Thermal Denaturation of Collagen*, Journal of Molecular Biology **245** (1995):437-446.
- [3] E. Badea, G. Della Gatta, P. Budrugaec, *Characterisation and evaluation of the environmental impact on historical parchment by DSC*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **104** (2011):495-506.
- [4] P. Budrugaec, A. Cucos, L. Miu, *The use of thermal analysis methods for authentication and conservation state determination of historical and/or cultural objects manufactured from leather*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **104** (2011):439-450.
- [5] E. Badea, G. Della Gatta, T. Usacheva, *Effects of temperature and humidity on fibrillar collagen within parchment: A micro differential scanning calorimetry (micro DSC) study*, Polymer Degradation and Stability **97** (2012):246-353.
- [6] E. Badea, L. Miu, P. Budrugaec, M. Giurginca, A. Mašić, N. Badea, G. Della Gatta, *Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques, complemented by SEM, FTIR, UV-VIS-NIR and unilateral NMR investigations*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **91** (2008):17-27.
- [7] E. Badea, W. Vetter, I. Petroviciu, C. Carsote, L. Miu, M. Schreiner, G. Della Gatta, *How parchment responds to temperature and relative humidity: a combined micro DSC, MHT, SEM and ATR-FTIR study*. În: Proceedings Book of ICAMS 2012, Certex Publishers, ISSN 2068-0783, București, (2012):487-492.
- [8] E. Badea, D.V. Poulsen Sommer, K. Muhlen Axelsson, R. Larsen, A. Kuryшева, L. Miu, G. Della Gatta, *Damage ranking of historic parchments: from microscopic studies of fibre structure to collagen denaturation assessment by micro DSC*, e Preservation Science **9** (2012):97-109.
- [9] E. Badea, T. Usacheva, G. Della Gatta, *The use of differential scanning calorimetry to characterise collagen deterioration in parchment*, Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal – Zhurnal Rossiiskogo Khimicheskogo Obshchestva im. D.I. Mendeleeva (Russian Chemistry Journal). **59**(1) (2015):28-41.
- [10] C.A. Miles, M. Ghelasvili, *Polymer-in-a-box mechanism for the thermal stabilization of collagen molecules in fibres*, Biophysical Journal **76** (1999):3243-3252.
- [11] C.A. Miles, N.C. Avery, V.V. Rodin, A.J.Bailey, *The increase of denaturation temperature following cross-linking of collagen is caused by dehydration of the fibres*, Journal of Molecular Biology **346**(2) (2005):551-556.
- [12] E.M. Brown, *Collagen—a natural scaffold for biology and engineering*, Journal of the American Leather Chemists Association 1004 (2009):275-285.

- [13] M.J. Collins, M.S. Riley, A.M. Child, G. Turner-Walker, *A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen*, Journal of Archaeological Science **22**(2) (1995):175–183.
- [14] Y. Okamoto, K. Saeki, *Phase transition of collagen and gelatin*, Kolloid-Z. **194** (1964):124 - 135.
- [15] Z. Sebestyén, Z. Czegeny, E. Badea, C. Carsote, C. Sendrea, E. Barta- Rajnai, J. Bozi, L. Miu, E. Jakab, *Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **115** (2015):419–427.
- [16] H.R. Tang, R.A. Hancock, A.D. Covington, *Study on the composition and structure of commercial chestnut tanning agent*, Basic Life Sciences **59** (1992):221–243.
- [17] P. Kronick, B. Maleef, *The locations of collagens with different thermal stabilities in fibrils of bovine reticular dermis*, Connect Tissue Research **18**(2) (1988):123–34.
- [18] M. Derrick, *Evaluation of the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples Using FT-IR Spectroscopy*. American Institute for Conservation Book and Paper Group Annual **10** (1992):49-65.
- [19] S. B. Botta, P. A. Ana, M. O. Santos, D. M. Zzell , A.B. Matos, *Effect of dental tissue conditioners and matrix metalloproteinase inhibitors on type I collagen microstructure analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy*, Journal of Biomedical Materials Research Part B: **100B** (2012):1009 – 1016.
- [20] A. George, A. Veis, *FTIRS in water demonstrates that collagen monomers undergo a conformational transition prior to thermal self-assembly in vitro*, Biochemistry **30** (1991):2372–2377.
- [21] M. Ciglanská, V. Jančovičová, B. Havlíková, Z. Machatová, V. Brezová, *The influence of pollutants on accelerated ageing of parchment with iron gall inks*, Journal of Cultural Heritage, **15**(4) (2014):373–381.
- [22] E. Badea, A. Mašić, L. Miu, C. Laurora, A. Braghieri, S. Coluccia, G. Della Gatta, *Protocolli chimico-fisici per la valutazione del deterioramento ambientale di pergamene antiche*, Lo Stato dell'Arte 5, Ed. Nardini, Florența, (2007):101-108.
- [23] E. Badea, D.V.Poulsen Sommer, K. Mühlen Axelsson, G. Della Gatta, R. Larsen, *Standardised methods for damage ranking in parchment: from microscopic evaluation to collagen denaturation assessment*, e-Preservation Science **9** (2012):97-109.
- [24] G. Della Gatta, E. Badea, R. Ceccarelli, T. Usacheva, A. Mašić, S. Coluccia, *Assessment of damage in old parchments by DSC and SEM*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **82** (2005):637-649.
- [25] F. Pinzari, P. Colaizzi, O. Maggi, A.M. Persiani, R. Schütz, I. Rabin, *Fungal bioleaching of mineral components in a twentieth-century illuminated parchment*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **402** (4) (2012):1541-1550.

## Lista publicațiilor în domeniul tezei de doctorat

### Articole în reviste cotate ISI:

1. Study of the effect of tannins and animal species on the thermal stability of vegetable leather by differential scanning calorimetry, **Cristina Carsote**, Elena Badea, Lucreția Miu, Giuseppe Della Gatta, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **124** (3) (2016): 1255 – 1266 (IF = 1.78).
2. Application of thermal analysis methods for damage assessment of leather in an old military coat belonging to History Museum of Brașov – Romania, Petru Budrugeac, **Cristina Carsote**, Lucreția Miu, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2016) DOI 10.1007/s10973-016-5343-8 (IF = 1.78).
3. Unilateral NMR and thermal microscopy studies of vegetable tanned leather exposed to dehydrothermal treatment and light irradiation, Elena Badea, Claudiu Sendrea, **Cristina Carsote**, Alina Adams, Bernhard Blümich, Horia Iovu, Microchemical Journal, **129** (2016): 158-165 (IF = 2.89).
4. Characterization of a byzantine manuscript by infrared spectroscopy and thermal analysis, **Cristina Carsote**, Petru Budrugeac, Roumiana Decheva, Nikifor Stefanov Haralampiev, Lucretia Miu, Elena Badea, Revue Roumaine de Chimie, **59** (6-7) (2014): 429-436 (IF = 0.25).
5. Thermal characterization of new, artificially aged and historical leather and parchment, Zoltán Sebestyén, Zsuzsanna Czégény, Elena Badea, **Cristina Carsote**, Claudiu Sendrea, Eszter Barta-Rajnai, Bozi János, Lucretia Miu, Emma Jakab, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **115** (2015): 419 – 427 (IF = 3.65).

### Articole în reviste fără cotație ISI:

1. Non-invasive characterisation of collagen-based materials by NMR-Mouse and ATR-FTIR, Claudiu Sendrea, **Cristina Carsote**, Elena Badea, Alina Adams, Mihaela Niculescu, Horia Iovu, UPB Scientific Bulletin, Series B, **78**(3) (2016): 27-38.
2. Investigarea diplomei de înnobilitare cu blazon acordată de Principele Mihail Apafi lui Toma Trâmbișas din Țara Făgărașului (1663), **Cristina Carsote**, Irina Petroviciu, Migdonia Georgescu, în Capodopere din Patrimoniul Muzeului Național de Istorie a României, ISBN: 978-973-0-20428-5, (2015): 85 – 89.
3. Applications of thermal analysis methods in the investigation of cultural and historical objects manufactured from leather, Petru Budrugeac, **Cristina Carsote**, Andrei Cucos, Elena Badea, Lucreția Miu, Proceeding Book of the 3<sup>rd</sup> International Leather Engineering Congress, 21–22 May 2015, Izmir, Turcia, ISBN: 978-605-338-130-3, (2015): 101-108.
4. Primum non nocere – In situ non-invasive diagnosis of historical parchment and leather, **Cristina Carsote**, Irina Petroviciu, Elena Badea, Lucretia Miu, Horia Iovu, RESTITUTIO Buletin de conservare – restaurare ISSN 2065-2992, **9** (2015): 54-63.
5. Parchments from Western and Eastern Europe archives and libraries: similarities and differences, Elena Badea, **Cristina Carsote**, Irina Petroviciu, Lucretia Miu, Alessandro Vitale Brovarone, Giuseppe Della Gatta, RESTITUTIO Buletin de conservare – restaurare, ISSN 2065-2992, **9** (2015): 46-53.
6. Study of the environmental impact on vegetable tanned leather by thermal analysis, **Cristina Carsote**, Petru Budrugeac, Lucretia Miu, Huseyin Ata Karavana, Elena Badea, Proceedings Book of the 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems, Ed. Certex, Bucharest, ISSN: 2068-0783, (2014): 505-510.

7. Automatic detection of collagen fibres shrinkage activity using  $\Sigma$ - $\Delta$  filtering, *Oana Andreea Miu, Elena Badea, Cristina Carsote, Silviu Ciobanu*, Proceedings Book of the 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems, Ed. Certex, ISSN: 2068-0783, Bucuresti, (2014): 539-542.
8. Validazione di interventi di recupero conservativo di manufatti in pergamena, *Elena Badea, Lucretia Miu, Cristina Carsote, Irina Petroviciu, Rosetta Granziero, Silvia Perona, Veronique Cachia, Battista Pittari, Cecilia Laurora, Giuseppe Della Gatta, Andrei Cucos, Petru Budrugaec, Alessandro Vitale Brovarone*, Lo Stato dell'Arte 12 (Volume degli atti del XII Congresso Nazionale IGIIC), Ed. Nardini, Florenta, Italia, (2014): 463-470.
9. Investigarea nedistructivă a materialelor din Codex Altemberger, *Irina Petroviciu, Cristina Carsote, Migdonia Georgescu*, Capodopere din Patrimoniul Muzeului Național de Istorie a României, ISBN: 978-973-0-18153-1, (2014): 33-42.
10. Sistem inteligent pentru analiza și diagnoza obiectelor de patrimoniu pe bază de colagen, *Cristina Carsote, Irina Petroviciu, Lucretia Miu, Elena Badea*, Revista Română de Conservare și Restaurare a Cărții, ISSN 2067-2624, **6**, (2013): 91-98.
11. Damage assessment of historical parchments: a protocol for preventive conservation, *Elena Badea, Giuseppe Della Gatta, Lucretia Miu, Cristina Carsote, Irina Petroviciu, Rene Larsen, Dorte V. Poulsen Sommer, Marianne Odlyha, Anna Braghieri, Stefano Benedetto*, RESTITUTIO Buletin de conservare – restaurare, ISSN 2065-2992, **5-6**, (2012): 61-74.
12. Scientific investigation of leather in ethnographical objects by molecular spectroscopy and MHT, *Cristina Carsote, Lucretia Miu, Irina Petroviciu, Doina Maria Creangă, Maria Giurginca, Wilfred Vetter*, Leather and Footwear Journal ISSN: 1583-4433, **12(3)** (2012): 183 – 192.
13. How Parchment Responds to Temperature and Relative Humidity: A Combined micro DSC, MHT, SEM and FTIR Study, *Elena Badea, Cristina Carsote, Wilfred Vetter, Irina Petroviciu, Lucretia Miu, Manfred Schreiner, Giuseppe Della Gatta*, Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS) Ed. Certex București, ISBN 978-973-1716-81-7, (2012): 487-492.

#### *Capitole în cărți:*

1. Substratul material al documentelor. Despre meștesug și cunoaștere. *Cristina Carsote, Elena Badea, Irina Petroviciu, Lucretia Miu*, în “Pergamentul...o poveste. Fața nevăzută a documentelor emise de Cancelaria domnească în vremea lui Ștefan cel Mare.”, Ed. Excelență prin Cultură, ISBN 978-606-93840-1-5, București (2015): 37-55.
2. I segreti della pergamena del testamento di Marco Polo/The secrets of the parchment of Marco Polo's testament, *Elena Badea, Cristina Carsote*, în “Testamento di Messer Marco Polo, viaggiatore/The Testament of Messer Marco Polo, the traveler”, Ed. Tiziana Plebani, Ed. Scrinium, Mestre, Italia, (2016): 3-29.