

**MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA “VALAHIA” DIN TÂRGOVIȘTE
IOSUD – ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL INGINERIA MATERIALELOR**

**NANOMATERIALE CU MORFOLOGIE
TUBULARĂ PENTRU PROTECȚIA
SUPRAFETELOR**

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat: Prof.univ.dr.chim. Rodica-Mariana ION

Doctorand: Ing. Mădălina Elena GRIGORE (căs. DAVID)

Târgoviște

2022

Cuprins

Teza de doctorat

	Teză	Rez
I. Partea teoretică	8	9
1. Introducere	9	9
1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	11	10
1.2. Structura tezei de doctorat	12	12
2. Tipuri de materiale utilizate în conservarea/restaurarea pieselor de patrimoniul cultural	15	13
2.1. Materiale tubulare	15	13
2.1.1. Nanotuburile de carbon	15	13
2.1.1.1. Metode de sinteză a nanotuburilor de carbon	17	
2.1.1.2. Purificarea nanotuburilor de carbon	25	
2.1.1.3. Proprietățile nanotuburilor de carbon	26	14
2.1.1.4. Aplicații ale nanotuburilor de carbon	30	
2.1.2. Nanotuburi de oxizi metalici	33	
2.1.2.1. Metode de sinteză și proprietăți	33	
2.1.2.2. Aplicații ale nanotuburilor de oxizi metalici	35	
2.1.3. Nanotuburi de aluminosilicați	36	
2.1.3.1. Metode de sinteză și proprietăți	36	
2.1.3.2. Aplicații ale nanotuburilor de aluminosilicați	37	
2.1.4. Nanofire	38	
2.1.4.1. Metode de sinteză și proprietăți	39	
2.1.4.2. Aplicații ale nanofirelor	40	
2.1.5. Nanotije	41	
2.1.5.1. Metode de sinteză și proprietăți	42	
2.1.5.2. Aplicații ale nanotijelor	43	
2.2. Nanomateriale	43	
2.2.1. Nanoparticule anorganice	43	
2.2.2. Proprietăți fizico-chimice și mecanice	44	
3. Materiale suport naturale	53	
3.1. Materiale lemnoase	53	
3.2. Proprietățile lemnului	55	

3.3. Factori care afectează integritatea lemnului	60	
3.3.1. Atacul biologic	60	
3.4. Tratamente de conservare / restaurare a materialului lemnos	62	
4. Concluzii	65	
II. Partea experimentală	67	15
5. Materiale	68	
5.1. Materiale folosite	68	
5.1.1. Principalele materiale folosite	69	
5.1.2. Materiale secundare folosite	70	15
5.2. Sinteza nanotuburilor de carbon cu pereți multipli	70	15
5.2.1. Obținerea nanotuburilor de carbon prin sinteză chimică (MWCNT)	71	
5.2.2. Purificarea MWCNT-urilor	71	16
5.3. Decorarea MWCNT-urilor cu nanomateriale anorganice	72	16
5.3.1. Decorarea MWCNT-urilor cu Nano-hidroxiapatită	73	16
5.3.2. Decorarea MWCNT-urilor cu nanoparticule de Oxid de Zinc	73	17
5.3.3. Decorarea MWCNT-urilor cu nanoparticule de Argint	73	17
5.4. Obținerea soluțiilor de consolidare	74	
5.5. Concluzii	75	17
6. Tehnici experimentale de investigare		
6.1. Tehnici de investigare a nanomaterialelor tubulare și a nanomaterialelor tubulare decorate sintetizate	75	17
6.1.1. Difracție de raze X (XRD)	76	18
6.1.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)	77	
6.1.3. Spectroscopie Raman		
6.1.4. Microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM/EDX)	78	18
6.1.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM)	78	19
6.1.6. Microscopie de forță atomică (AFM)	79	
6.1.7. Analiza Brunauer–Emmett–Teller (BET)	80	
6.1.8. Testarea activității antimicrobiene	81	
6.1.8.1. Evaluarea calitativă a activității antimicrobiene	81	
6.1.8.2. Stabilirea concentrației minime inhibitorie (CMI)	82	
6.1.8.3. Analiza dezvoltării biofilmelor	82	19
6.2. Metode de caracterizare a probelor de lemn tratate cu soluțiile obținute	82	
6.2.1. Retenția de consolidant	82	

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

6.2.2. Microscopie optică (MO)		
6.2.3. Spectroscopie de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă (WDXRF)	83	19
6.2.4. Teste colorimetrice	84	20
6.2.5. Test de absorbție a apei	85	
6.2.6. Test de umiditate	85	
6.2.7. Unghiul de contact	86	20
6.2.8. Teste mecanice	86	21
6.2.9. Comportamentul la îmbătrânire accelerată	87	
6.2.9.1. Test de îmbătrânire artificială prin expunere la radiații UV	87	
6.2.9.2. Test de îmbătrânire artificială prin expunere la temperaturi înalte	87	21
6.2.9.3. Test de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate		
6.2.9.4. Test de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de temperatură	88 89	21
6.2.10. Testarea activității antifungice	90	
6.3. Concluzii		
7. Investigarea materialelor tubulare din clasa nanotuburilor de carbon cu pereți multipli	90 90	22 22
7.1. Analize structurale	93	24
7.2. Analize compoziționale	98	27
7.3. Analize morfologice și topografice	102	
7.4. Analize de suprafață	104	
7.5. Evaluarea activității antimicrobiene	104	
7.5.1. Evaluarea calitativă a activității antimicrobiene	105	
7.5.2. Stabilirea concentrației minime inhibitorie (CMI)	106	
7.5.3. Analiza dezvoltării biofilmelor	108	
7.6. Concluzii	110	30
8. Tip de suprafață investigată: lemn de stejar	110	31
8.1. Dimensionarea și condiționarea pieselor de lemn	110	31
8.2. Tratarea pieselor de lemn cu soluțiile de consolidare	111	32
8.3. Investigarea pieselor de lemn de stejar netratate și tratate	111	32
8.3.1. Investigarea retenției de consolidant	113	
8.3.2. Investigarea suprafeței	114	
8.3.3. Investigarea compoziției chimice	116	32
8.3.4. Investigarea capacității agenților de acoperire utilizați	128	36

8.3.5. Investigarea comportamentului la îmbătrânire accelerată	149	38
8.3.6. Testarea activității antifungice	152	
8.4. Concluzii	154	
9. Alte tipuri de suprafețe lemnoase investigate	154	
9.1. Lemn de fag	164	
9.2. Lemn de brad	173	
9.3. Concluzii	175	40
10. Studiu de caz	175	40
10.1. Scurt istoric al Castelului de la Banloc	177	42
10.2. Alegerea tipului de consolidant și a metodei de tratare	178	42
10.3. Dimensionarea și condiționarea pieselor de lemn	178	42
10.4. Investigarea pieselor provenind de la castelul de la Banloc	186	
10.5. Concluzii		
11. Concluzii generale, contribuții originale, perspective și lista lucrărilor publicate	188	46
11.1. Concluzii generale	188	46
11.2. Contribuții originale	189	46
11.3. Perspective de cercetare	192	50
11.4. Lista lucrărilor publicate (octombrie 2019 – septembrie 2022)	193	51
Bibliografie	201	55

În rezumatul tezei de doctorat:

*** figurile, tabelele și bibliografia păstrează numerotarea din teza de doctorat.**

Cuvinte cheie: nanotuburi de carbon cu pereți multipli, nanotuburi de carbon decorate, nanoparticule, XRD, FT-IR, Raman, TEM, SEM, AFM, activitate antifungică, consolidare, lemn, castelul Banloc.

Listă de abrevieri:

CNT – nanotuburi de carbon;

MWCNT – nanotuburi de carbon cu pereți multipli;

MWCNT_ZnO - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc;

MWCNT_Ag - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de argint;

MWCNT_HAp - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de hidroxiapatită;

MWCNT_PHBHV – nanotuburi de carbon cu pereți multipli dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat);

MWCNT_ZnO - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat);

MWCNT_Ag - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de argint dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat);

MWCNT_HAp - nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de hidroxiapatită dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat);

FT-IR - spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier;

XRD - difracție de raze X;

ESEM/EDX - microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie;

TEM - microscopia electronică de transmisie;

ΔE_x - diferența totală de culoare raportată la martor;

ΔL_x - diferența de luminozitate;

Δa_x - deviația cromatică a coordonatelor a;

Δb_x - deviația cromatică a coordonatelor b;

MULȚUMIRI

Realizarea și elaborarea acestei teze de doctorat ar fi fost imposibilă fără sprijinul, îndrumarea și ajutorul unor oameni deosebiți care, prin dăruirea și pregătirea profesională înaltă, au contribuit la formarea mea ca cercetător, insuflându-mi valorile și încrederea de a merge mai departe.

Doamnei prof. univ. dr. chim. Rodica-Mariana ION (conducător științific),

Deosebită recunoștință și alese mulțumiri pentru sprijinul necondiționat acordat pe toată perioada studiilor doctorale, pentru îndrumarea și încrederea acordată, pentru răbdarea și înțelegera de care a dat dovadă pe tot parcursul întregului stagiul doctoral, contribuind astfel la formarea mea personală și profesională.

Membrilor comisiei de îndrumare: ***prof. univ. dr. Lavinia BURULEANU, prof. univ. dr. Cornel MARIN, prof. univ. dr. Tanța SETNESCU și prof. univ. dr. Gheorghe NECHIFOR,***

Deosebită grațitudine pentru timpul prețios acordat, sfaturile științifice acordate cât și pentru îndrumarea permanentă pe parcursul elaborării acestei teze de doctorat.

Doamnei dr. ing. Ramona-Marina GRIGORESCU și doamnei dr. Ing. Lorena IANCU,

Profundă recunoștință, respect și alese mulțumiri pentru ajutorul, sprijinul, sfaturile și ideile oferite pe întreaga perioadă a stagiului doctoral, contribuind astfel la formarea mea profesională.

Alese mulțumiri tuturor persoanelor din Institutul de Cercetare Științifică și Tehnologică Multidisciplinară (ICSTM, Târgoviște) cu care am colaborat, printre care ***doamnei prof. univ. dr. ing. Cristiana RĂDULESCU, doamnei dr. ing. Sofia TEODORESCU, doamnei dr. ing.***

Raluca STIRBESCU și **doamnei dr. ing. Anca GHEBOIANU**, pentru sprijinul profesional acordat pe tot parcursul stagiului doctoral.

Alese mulțumiri **doamnei Conferențiar dr. Alina Maria HOLBAN**, din cadrul Facultății de Biologie, care m-a ajutat cu testarea activității antimicrobiene a nanomaterialelor prezentate în cadrul tezei.

Această teză de doctorat nu ar fi fost completă fără ajutorul esențial al **doamnei arh. Alina MOȘIU**, din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, Facultatea de Arhitectură, căreia țin să îi mulțumesc pentru probele de lemn oferite.

În mod deosebit vreau să mulțumesc soțului meu, părinților și tuturor prietenilor pentru dragostea necondiționată, suportul, încurajările și înțelegerea oferite pe tot parcursul studiilor doctorale.

Abstract

Scopul tezei de doctorat a urmărit sintetizarea de materiale tubulare, printr-o metodă simplă, sinteza chimică și caracterizarea acestora și a nanotuburilor decorate cu diferite tipuri de nanoparticule utilizate ca substanțe consolidante pentru materialele lemnoase.

Nanotuburile de carbon cu pereți multipli și nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule (ZnO, HAp și Ag) s-au caracterizat prin următoarele metode de investigație analitică: difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, spectroscopie Raman, microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, microscopie electronică cu transmisie, microscopie de forță atomică, analiza Brunauer–Emmett–Teller și investigarea activității antimicrobiene. Materialele tubulare obținute au prezentat o distribuție îngustă a dimensiunilor și a diametrelor, iar nanoparticulele atasate pe suprafața nanotuburilor au prezentat diferite dimensiuni (cu diametre de aproximativ 6-35 nm – HAp, 11-52 nm – ZnO și 15-30 nm - Ag). Ulterior, nanotuburile obținute au fost dispersate în soluție de PHBHV pentru a obține o dispersie superioară a nanomaterialelor.

Piese de lemn de stejar, brad și fag au fost dimensionate, condiționate și tratate prin diferite metode cu soluțiile de consolidare obținute, iar lemnele netratate și tratate au fost apoi analizate pentru a studia eficacitatea agenților de consolidare prin diferite tehnici: retenția de consolidant, microscopie optică, spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, spectroscopie de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă, teste colorimetrice, test de absorbție a apei, test de umiditate, unghi de contact, teste mecanice, studierea comportamentului la îmbătrânire accelerată și testarea activității antifungice;

Pentru toate probele de lemn tratate cu MWCNT și MWCNT decorate s-a diminuat semnificativ absorbția apei în materialul lemnos și s-a îmbunătățit hidrofobicitatea și rezistența la compresiune, comparativ cu matorul. De asemenea, în cazul probelor tratate s-a observat o încetinire semnificativă a degradării la îmbătrânirea accelerată, ceea ce demonstrează capacitatea mare de protecție a soluțiilor obținute.

Pe baza rezultatelor obținute pe lemnele tratate, au fost selectată substanța cu cea mai mare capacitate de consolidare și metoda de aplicare corespunzătoare, iar eficacitatea lor a fost testată pe eșantioane provenind de la Castelul Banloc. S-a demonstrat astfel că soluția selectată pentru tratare prin pensulare, nu afectează parametrii de culoare și îmbunătățește semnificativ proprietățile materialelor lemnoase sever degradate.

I. Partea teoretică

1. Introducere

În ultimele decenii, nanomaterialele au primit o atenție deosebită în literatura științifică deoarece pot oferi îmbunătățiri substanțiale ale proprietăților suprafețelor pe care sunt aplicate, chiar și la un conținut scăzut de nanomateriale.

Materialele sunt denumite la scară nanometrică atunci când cel puțin una dintre dimensiunile exterioare este sub 100 nm. Caracteristica de bază și unică a nanomaterialelor este aceea că au un raport suprafață-volum mare, ceea ce face ca acestea să fie un produs unic [1].

Nanomaterialele s-au aplicat cu succes ca nanoacoperiri, adică un strat depus la scară nanometrică pe substraturi selectate pentru a atinge un comportament specific de suprafață. S-a raportat că prezența acestor nanoacoperiri pe suprafața substratului selectat îmbunătățește semnificativ proprietățile materialului suport.

Termenul de nanoacoperire se referă la straturile subțiri, la scară nanometrică, care sunt aplicate pe suprafețe pentru a crea sau îmbunătăți funcționalitățile unui material, cum ar fi protecția împotriva apei și a gheții, proprietăți antifouling și antibacteriene, auto-curățare sau protecția împotriva căldurii și a radiațiilor [3].

Nano-oxizii precum TiO_2 , ZnO sau SiO_2 sunt utilizați pe scară largă în literatură și aplicații de nanoacoperiri pentru a oferi proprietăți de autocurățare, protecție UV sau hidrofobicitate. De asemenea, s-a demonstrat că utilizarea nanoparticulelor ca tratamente pentru suprafața lemnului împiedică creșterea biologică și chiar elimină microorganismele de pe suprafața acestuia, datorită comportamentului lor fotocatalitic [5].

În cazul artefactelor din lemn, au fost raportate studii care evaluează performanța NP-lor de Ag, ZnO , și TiO_2 . Testele efectuate împotriva termitelor, putregaiului, mucegaiului, ciupercilor și degradării UV au demonstrat că aceste nanoparticule îmbunătățesc semnificativ rezistența lemnului și oferă protecție împotriva degradării [11-13].

În ultimii ani, cercetătorii au încercat să găsească noi materiale pentru a îmbunătăți proprietățile de suprafață ale diverselor materiale. Astfel, materialele tubulare precum nanotuburile de carbon, nanotuburi de TiO_2 , nanotuburi de ZnO , au atras atenția datorită proprietăților lor intrinseci excelente care deschid noi perspective pe măsură ce procesele lor de producție devin mai eficiente (costurile de producție vor scădea, iar disponibilitatea lor va crește) [15].

Nanomaterialele tubulare posedă structuri goale, precum și un raport suprafață-volum mare, iar pe lângă aspectul lor unic și a proprietăților chimice induse de dimensiunile lor la scară nanometrică, golurile lor interioare și suprafețele exterioare, fac din aceste materiale candidați ideali pentru o serie de aplicații în diferite domenii [16].

Aspectul lor unic, interiorul deschis și volum mare (raportat la dimensiunea tubului) permite ca suprafața interioară să fie accesibilă și astfel diferite nanomateriale/agenți se pot atașa în interiorul tuburilor.

Un domeniu important unde nanomaterialele sunt aplicate cu succes este cel al aplicațiilor de conservare a patrimoniului cultural. Conservarea patrimoniului cultural este esențială pentru umanitate, pentru a păstra atât istoria omenirii, cât și autenticitatea artefactelor/construcțiilor. Un artefact reprezintă orice obiect creat sau modificat de către om, purtând valoare istorică. În arheologie, un artefact este un obiect recuperat prin metode arheologice, care poate avea un interes cultural.

Aceste artefacte sunt continuu amenințate de factorii de degradare. De exemplu, artefactele din lemn sunt supuse constant mai multor factori gravi de degradare, cum ar fi degradarea biologică sau chimică, care afectează mai mult sau mai puțin integritatea structurală și rezistența mecanică a acestor materiale [17-19].

Studiile efectuate, care au stat la baza elaborării prezentei teze de doctorat, au avut în vedere sinteza și caracterizarea de nanomateriale tubulare, de tipul nanotuburilor de carbon cu pereți multipli, decorate cu diferite nanoparticule, obținerea unor soluții de consolidare prin dispersarea nanomaterialelor obținute în soluție de poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerianat), tratarea materialelor lemnoase cu aceste soluții și testarea probelor tratate prin diferite tehnici de investigație cu scopul de a studia eficiența agentului de consolidare. Soluțiile astfel obținute pot avea potențiale aplicații în domeniul conservării și restaurării materialelor lemnoase cu valoare culturală și istorică.

În concluzie, tema studiată reprezintă un subiect de cercetare actual, având o importanță majoră, atât la nivel național, cât și la nivel internațional. Aprofundarea acestei teme de cercetare poate genera noi soluții inovative, care să respecte principiile de restaurare impuse de normativele actuale.

1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Scopul tezei de doctorat intitulată **“Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor”** are în vedere obținerea unor soluții de consolidare pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule și dispersate în soluție de poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerianat) aplicate pe probe de lemn cu scopul de a îmbunătăți durabilitatea materialului lemnos, fără a modifica culoarea naturală a acestuia.

Principalele obiective care au stat la baza acestui scop:

- Realizarea unui studiu de literatură cu privire la categoriile de nanomateriale și materiale tubulare utilizate ca agenți de acoperire a suprafețelor în conservarea/restaurarea

patrimoniului cultural, materiale suport naturale pe bază de lemn și tratamentele aplicate cu scopul de a îmbunătăți proprietățile materialelor suport;

- Alegerea materialelor tubulare folosite în studiul experimental, obținerea acestor materiale prin sinteză chimică și decorarea exterioară a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli cu nanoparticule de oxid de zinc, hidroxiapatită și argint;
- Obținerea soluțiilor de consolidare prin dispersarea nanocompozitelor pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli și nanotuburi decorate într-o soluție polimerică 2%;
- Caracterizarea nanocompozitelor obținute prin: difracție de raze X (XRD), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopie Raman, microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM/EDX), microscopia electronică de transmisie (TEM), microscopie de forță atomică (AFM), analiza Brunauer–Emmett–Teller (BET) și testarea activității antimicrobiene a nanosistemelor obținute, prin evaluarea calitativă a activității antimicrobiene, stabilirea concentrației minime inhibitorie și analiza dezvoltării biofilmelor pentru fiecare tip de nanocompozit sintetizat;
- Alegerea tipului de material lemnos folosit în vederea evaluării eficienței produselor de consolidare aplicate, dimensionarea pieselor fără valoare de patrimoniu și condiționarea acestora;
- Tratarea pieselor fără valoare de patrimoniu cu soluțiile de consolidare obținute prin pensulare, sprayere și imersare;
- Caracterizarea și investigarea probelor de lemn netratate și tratate cu soluțiile de consolidare prin: retenția de consolidant, microscopie optică, spectroscopie de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă, teste colorimetrice, test de absorbție a apei, test de umiditate, unghi de contact, teste mecanice, studierea comportamentului la îmbătrânire accelerată și testarea activității antifungice;
- Selectarea tipului de consolidant și a metodei de aplicare a tratamentului cu cele mai bune rezultate;
- Efectuarea unui studiu de caz pe probe provenind de la castelul de la Banloc, fără valoare de patrimoniu: dimensionarea, condiționarea, tratarea și investigarea pieselor;
- Concluzii generale, contribuții originale, perspective de cercetare și lista lucrărilor publicate.

1.2. Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat intitulată “**Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor**” este structurată în două părți. Prima parte include *partea teoretică* și este relatată în primele patru capitole.

Partea teoretică (capitolele 1-4) cuprinde scopul, obiectivele și structura tezei, un amplu studiu de literatură și concluzii. Studiul de literatură punctează informații despre nanomaterialele și materiale tubulare folosite până în prezent ca agenți de acoperire a materialelor suport, metodele de sinteză și proprietățile acestora și aplicarea acestora ca agenți de consolidare pentru materialele aparținând patrimoniului cultural. De asemenea, acest capitol oferă informații esențiale despre unul dintre cele mai utilizate tipuri de materiale suport din domeniul patrimoniului cultural, și anume materialele lemnoase, făcând referire la structura materialelor și la principalii factori care afectează integritate acestora.

A doua parte a tezei de doctorat include *partea experimentală* și este organizată în șapte capitole.

În **Capitolul 5**, sunt descrise metodele de obținere a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli, decorarea exterioară a nanotuburilor cu nanomateriale anorganice și obținerea soluțiilor de consolidare pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerianat) 2%.

Capitolul 6 tratează tehnicile de caracterizare folosite pentru investigarea nanocompozitelor obținute, inclusiv metodele de investigare a activității antimicrobiene a nanocompozitelor (evaluarea calitativă a activității antimicrobiene, stabilirea concentrației minime inhibitorie și analiza dezvoltării biofilmelor). De asemenea, acest capitol cuprinde informații despre metodele folosite la caracterizarea și investigarea materialelor suport netratate și tratate cu soluțiile obținute în Capitolul 5.

Capitolul 7 prezintă rezultatele experimentale și discuțiile cu privire la obținerea materialelor tubulare și a materialelor tubulare decorate cu nanoparticule, concluziile referitoare la caracteristicile nanocompozitelor obținute, decorarea nanotuburilor și activitatea antimicrobiană a nanocompozitelor obținute.

Capitolul 8 oferă informații despre materialele suport de origine naturală selectate pentru a fi investigate în acest studiu. De asemenea, acest capitol face referire la tratarea materialelor suport prin diferite metode cu soluțiile de consolidare pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerianat) 2%. Acest capitol prezintă și rezultatele experimentale și discuțiile cu privire la testarea lemnului de stejar netratat și tratat cu soluțiile obținute și concluziile referitoare la compararea eficienței soluțiilor de consolidare obținute în Capitolul 5.

În **Capitolul 9**, se face o selecție amplă privind atât tipurile de soluții de consolidare, concentrația nanocompozitului, cât și metodele de tratare a pieselor de lemn, pe baza rezultatelor obținute în Capitolul 8. Astfel, eficiența soluțiilor de consolidare selectate (MWCNT+PHBHV, MWCNT_ZnO+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV), de concentrație 0,2% nanocompozit, aplicate prin pensulare și sprayere este investigată, în acest capitol pe alte tipuri de materiale lemnoase (fag și brad). În acest capitol se regăsesc și rezultatele experimentale, discuțiile și concluziile referitoare la eficiența soluțiilor de consolidare alese.

Capitolul 10 tratează un studiu de caz pe probe provenind de la castelul de la Banloc, pornind de la alegerea soluției de consolidant cu cele mai bune rezultate și dimensionarea, condiționarea și tratarea lemnului. De asemenea, în acest capitol se regăsesc și rezultatele experimentale, discuțiile și concluziile referitoare la eficiența consolidantului ales.

Capitolul 11 prezintă concluzii generale, contribuții originale, perspective de cercetare viitoare legate de prezenta teză și lista lucrărilor publicate în perioada octombrie 2019 – septembrie 2022. Referințele bibliografice sunt incluse la sfârșitul tezei.

2. Tipuri de materiale utilizate în conservarea/restaurarea pieselor de patrimoniu cultural

2.1. Materiale tubulare

Materialele tubulare prezintă un aspect unic datorită structurilor goale, precum și un raport suprafață-volum mare. Pe lângă aspectul lor unic și a proprietăților chimice induse de dimensiunile lor la scară nanometrică, interiorul deschis și volumul mare (raportat la dimensiunea tubului), fac din aceste materiale niște candidații ideali pentru o serie de aplicații în diferite domenii [16]. Un alt avantaj major al acestor materiale tubulare se referă la faptul că aspectul lor unic permite ca suprafața interioară/exterioară să fie funcționalizată și decorată cu diferite nanomateriale sau agenți.

2.1.1. Nanotuburile de carbon

Nanotuburile de carbon sunt molecule cilindrice mari constând într-un aranjament hexagonal de atomi de carbon hibridizați, care se pot forma prin rostogolirea unei singure foi de grafenă (SWCNT – Figura 1 a) sau prin rostogolirea a mai multor foi de grafenă legate prin forțe ne-covalente, van der Waals, care acționează între atomii de carbon ai diferiților pereți (MWCNT – Figura 1 b). De obicei, aceste nanotuburi sunt acoperite la ambele capete cu un aranjament emisferic de rețele de carbon, numite fullerene [20-24].

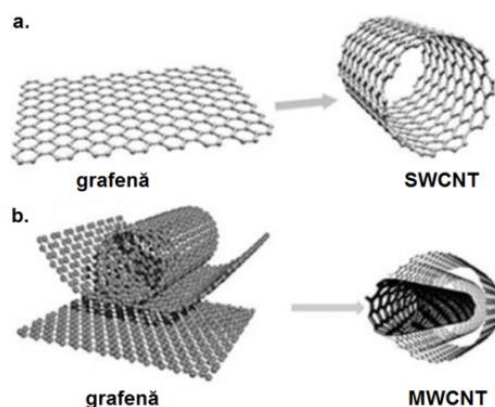


Figura 1. Grafenă și nanotuburi de carbon ca structuri (*a* - SWCNT și *b* - MWCNT) [23].

2.1.1.3. Proprietățile nanotuburilor de carbon

Proprietăți mecanice și elastice:

Atomii de carbon a unei singure foi de grafenă formează o grilă plană de fagure, în care fiecare atom este conectat printr-o legătură chimică puternică. Aceste legături puternice fac ca, CNT-urile să aibă o rezistență înaltă, dar această proprietate este strâns legată și de distribuția și tipurile de defecte ale CNT-urilor, ce pot influența, de asemenea, și alte proprietăți ale nanotuburilor (de exemplu: conductivitatea electrică și termică). CNT-urile sunt mai rigide decât oțelul și sunt foarte rezistente la aplicarea forțelor fizice [97, 98]. S-a raportat că, MWCNT-urile prezintă o rezistență medie la tracțiune de 14.2 ± 0.8 GPa [99] și un modul de elasticitate de 1.28 TPa [96]. Aceste proprietăți diferă în funcție de metoda de obținere a nanotuburilor, respectiv de temperatura la care CNT-urile sunt sintetizate.

Prin urmare, rezistența mecanică extremă a CNT-urilor le face să fie cel mai bun material cunoscut până în prezent, acestea având un mare potențial pentru aplicațiile care necesită materiale cu rezistență mecanică ridicată.

Hidrofobicitate:

S-a demonstrat că prezența acestor nanotuburi în matricea polimerică poate conduce la scăderi semnificative a capacității de absorbție a apei de către matricea polimerică, datorită structurii hidrofobe ne-polare a CNT-urilor. Desigur, hidrofobicitatea CNT-urilor depinde de mulți factori, de exemplu metoda de sinteză sau numărul pereților CNT-urilor [110].

II. Partea experimentală

5.2. Sinteza nanotuburilor de carbon cu pereți multipli

În cele ce urmează este descrisă metoda de sinteză a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli și a nanotuburilor de carbon cu pereți multipli decorate cu diferite nanoparticule, cu scopul de a obține nanomateriale cu proprietăți performante, care să fie utilizate ca agenți de consolidare pentru materialele pe bază de lemn.

5.2.1. Obținerea nanotuburilor de carbon prin sinteză chimică (MWCNT)

În vederea obținerii nanotuburilor de carbon cu pereți multipli (MWCNT-lor) s-a utilizat o pulbere fină de grafit (aproximativ 50 μm), acid azotic, acid sulfuric și clorat de potasiu. Parametrii de reacție pentru obținerea MWCNT-lor prin sinteza chimică au fost fixați pe baza lucrării publicate de Matandabuzo M. și Ajibade P. [307], iar etapele sintezei sunt prezentate în Figura 18. Ulterior, s-a realizat purificarea nanomaterialelor obținute cu ajutorul unui amestec de acizi (H_2SO_4 și HNO_3 , raport de 3:1).

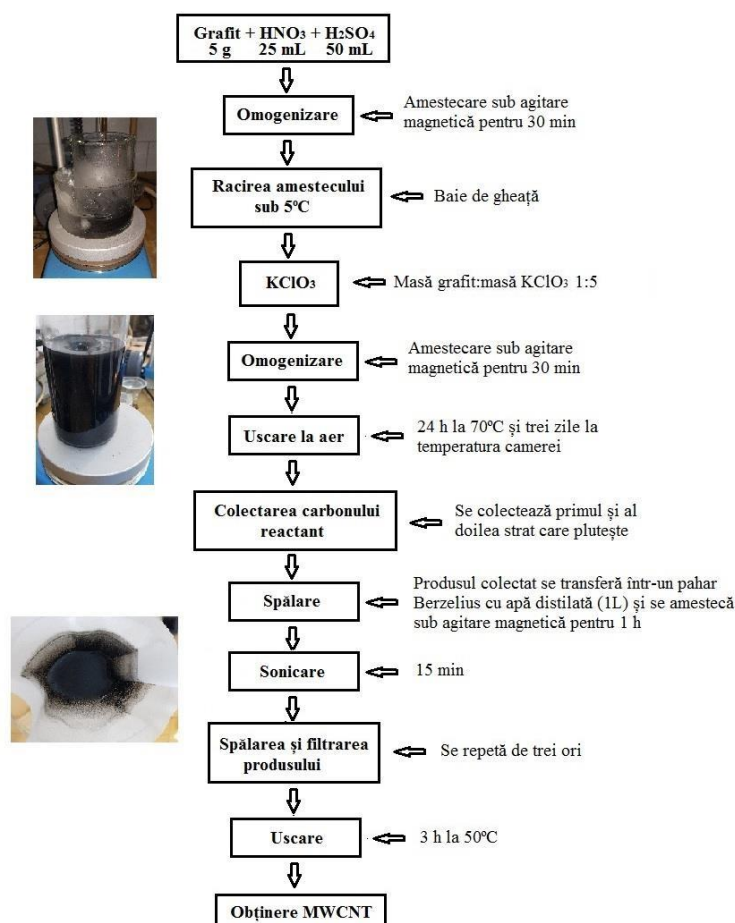


Figura 18. Etapele de obținere a MWCNT-urilor

5.3. Decorarea MWCNT-urilor cu nanomateriale anorganice

Decorarea nanotuburilor de carbon constă în atașarea de nanomateriale organice sau anorganice pe suprafața lor tubulară. Prin decorarea nanotuburilor se obțin proprietăți fizico-chimice superioare, în comparație cu nanotuburile de carbon vrac. În prezent, sunt raportate diferite abordări pentru modificarea nanotuburilor de carbon. Aceste abordări sunt clasificate în patru grupuri principale: funcționalizare covalentă, funcționalizare non-covalentă, decorare exterioară cu materiale anorganice și umplere endoedrică (Figura 19) [278].

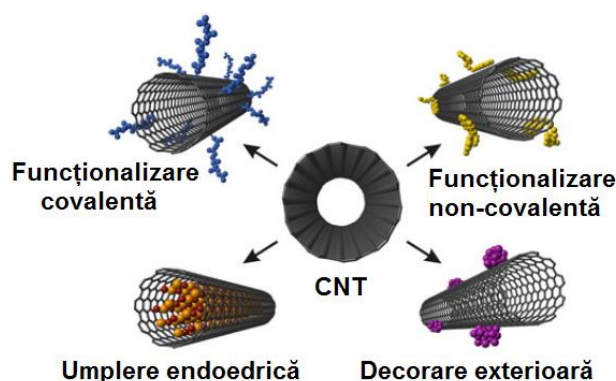


Figura 19. Reprezentarea schematică a diferitelor abordări pentru modificarea nanotuburilor de carbon [278]

5.3.1. Decorarea MWCNT-urilor cu nano-hidroxiapatită

MWCNT-urile obținute după etapa de purificare (5 wt%) au fost adăugate la o soluție apoasă de precursor de calciu ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), astfel încât gruparea funcțională care conține oxigen (O) să atragă ionii de calciu (Ca^{2+}) pentru a forma o nouă legătură (CaO). Amestecul a fost dispersat prin ultrasonare până la formarea unei soluții omogene. Apoi, o soluție apoasă de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a fost picurată încet în prima soluție sub agitare timp de 1 oră la 45°C pentru a genera precipitat. Pe măsură ce se acumulează Ca^{2+} , suprafața MWCNT-urilor devine încărcată pozitiv și se combină cu ionii fosfat încărcăți negativ, formând fosfat de calciu. Ulterior, pH-ul soluției a fost ajustat la 10 adăugând hidroxid de amoniu (NH_4OH). Amestecul obținut a fost lăsat timp de 24 de ore la temperatura camerei, după care amestecul a fost spălat cu apă distilată de mai multe ori, uscat la 80°C și, în cele din urmă, calcinat la 200°C timp de 2 ore pentru a obține MWCNT-uri decorate cu hidroxiapatită cu morfologie asemănătoare tijei (MWCNT_HAp).

5.3.2. Decorarea MWCNT-urilor cu nanoparticule de Oxid de Zinc

MWCNT-urile obținute după etapa de purificare (5 wt%) au fost adăugate la o soluție apoasă de azotat de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 5 wt%), iar soluția rezultată a fost sonicată pentru 2 ore. Ulterior, s-a adăugat 0.5 g acid citric și 5 mL soluție de etilen glicol, iar amestecul a fost

agitat pe plită pentru încă 2 ore, la temperatura camerei. După, NH_4OH a fost picurat în soluție până la obținerea unui pH de 7, iar temperatura a fost ridicată la 80 °C, timp de 8 ore. Rezultatul, a fost calcinat la 300 °C pentru 3 ore pentru a obține MWCNT-uri decorate cu nanoparticule de oxid de zinc (MWCNT_ZnO). (Metoda adaptată după [310]).

5.3.3. Decorarea MWCNT-urilor cu nanoparticule de Argint

Azotatul de argint (AgNO_3) (5 wt%) a fost amestecat timp de 10 minute (în întuneric) cu 20 mL N, N-dimetilformamidă (DMF), iar amestecul obținut a fost adăugat prin picurare într-o soluție de MWCNT (5 wt%) dispersată în 10 mL de apă distilată. Soluția rezultată a fost sonicată timp de 1 oră la temperatura camerei, în întuneric. Ulterior, o soluție de 25 mL borohidru de sodiu (NaBH_4) a fost adăugată prin picurare în soluția obținută mai sus, într-o baie de gheață. Soluția rezultată a fost lăsată fără agitare timp de 1 oră (pentru depunerea Ag) iar, ulterior produsul final a fost separat prin centrifugare, spălat cu apă distilată de mai multe ori și uscat la 80 °C timp de 8 ore.

5.4. Obținerea soluțiilor de consolidare

Inițial a fost obținută o soluție polimerică, prin dizolvarea a 1.6 g PHBHV în 70 mL de cloroform, cu ajutorul unei instalații de refluxare, la temperatura de 60 °C, timp de 6 h. Ulterior, o soluție formată din MWCNT-uri și 10 mL de cloroform, obținută prin sonicare timp de 1 h la temperatura camerei, a fost adăugată peste soluția polimerică realizată inițial. Amestecul obținut a fost sonicat pentru 30 de minute, la temperatura camerei (conform Figurii 20).

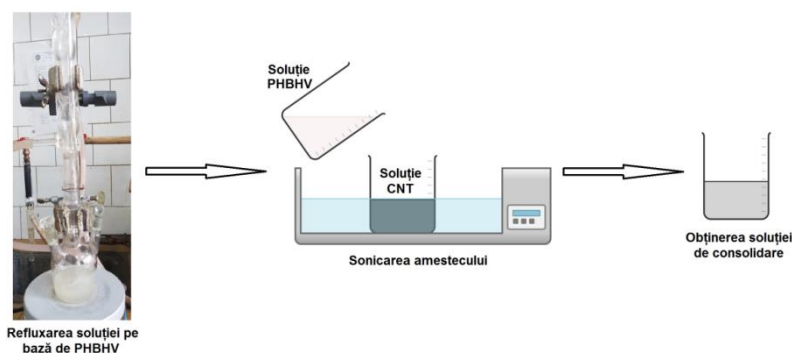


Figura 20. Obținerea soluției de consolidare

6. Tehnici experimentale de investigare

6.1. Tehnici de investigare a nanomaterialelor tubulare și a nanomaterialelor tubulare decorate sintetizate

Structura, dimensiunea și morfologia nanomaterialelor pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli obținute în cadrul acestei teze de doctorat au fost investigate prin difracție de rază X (XRD), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), microscopie

electronică cu transmisie (TEM) și microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM/EDX).

6.1.1. Difracție de raze X (XRD)

Investigarea cristalinității materialelor obținute a fost realizată prin intermediul tehnicii de difracție a razelor X, utilizând un difractometru model Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tokyo, Japonia) cu o radiație Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). În acest experiment, tensiunea de accelerare a radiației generatorului a fost stabilită la 40 kV și curentul de emisie la 200 mA. Difractogramele au fost înregistrate în geometrie paralelă a fasciculului, $2\theta = 5^\circ$ până la 100° , la o rată de scanare de $4^\circ/\text{min}$.

6.1.2. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

Spectrele IR s-au obținut prin utilizarea unui spectrometru FT-IR de tip GX (producător Perkin Elmer, Waltham, SUA), ce permite efectuarea măsurătorilor în domeniul $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. Înregistrarea colecției de spectre a fost realizată în modul de reflexie totală atenuantă, la o rezoluție de 4 cm^{-1} , prin acumulare și mediere a 32 de spectre.

6.1.4. Microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM/EDX)

În această lucrare, analiza ESEM / EDX a fost realizată folosind un microscop FEI-Quanta 200 cuplat cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM-FEI Quanta 200, Eindhoven, Olanda) pentru a investiga morfologia nanomaterialelor rezultate. Imaginile ESEM au fost obținute în vid scăzut, fără acoperirea probelor.

6.1.5. Microscopia electronică de transmisie (TEM)

În scopul obținerii imaginilor de microscopie electronică prin transmisie, s-a folosit un G2 F20 TWIN Cryo-TEM, (Philips, Olanda) cu o tensiune de accelerare de 200 keV. Probele au fost dispersate în etanol și sonicate timp de o oră. O picătură din eșantion a fost plasată pe o grilă de cupru și lăsată să se usuce la temperatura camerei.

6.2. Metode de caracterizare a probelor de lemn tratate cu soluțiile obținute

Piese de lemn condiționate și tratate cu diferite tipuri de soluții pe bază de nanomateriale tubulare se caracterizează prin următoarele tehnici: retenția de consolidant, microscopie optică, spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, spectroscopie de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă, teste colorimetrice, test de absorbție

a apei, test de umiditate, unghi de contact, teste mecanice, studierea comportamentului la îmbătrânire accelerată și testarea activității antifungice.

6.2.4. Teste colorimetrice

Parametrii cromatici au fost investigați pentru a determina dacă tratamentul aplicat afectează culoarea naturală a lemnului. Astfel, s-a utilizat un colorimetru CR-410 (Konica Minolta, Tokyo, Japonia) setat în sistemul CIE $L^* a^* b^*$ (CIE 1986). S-au efectuat trei determinări pentru fiecare probă netratată, iar ulterior, după aplicarea tratamentului pe suportul lemnos s-au realizat seturi de trei determinări pentru fiecare probă tratată. Media aritmetică s-a calculat pentru fiecare probă. Diferența totală de culoare ($\Delta E_{x\text{final}}$) s-a calculat conform ASTM 2244 [335] folosind Ecuația (2):

$$\Delta E_{x\text{ final}} = (\Delta L_x^2 + \Delta a_x^2 + \Delta b_x^2)^{1/2} \quad (2)$$

unde: ΔL_x este diferența de luminozitate, și se calculează cu formula: $\Delta L_x = L_{\text{probă tratată}} - L_{\text{probă netratată}}$, iar $+\Delta L_x$ = luminos și $-\Delta L_x$ = închis; Δa_x este deviația cromatică a coordonatelor a^* : culoare roșu (cu valori pozitive ale a^* , +60) și verde (cu valori negative ale a^* , -60), și se calculează cu formula: $\Delta a_x = a_{\text{probă tratată}} - a_{\text{probă netratată}}$; iar Δb_x este deviația cromatică a coordonatelor b^* : culoare galben (cu valori pozitive ale b^* , +60) și albastru (cu valori negative ale b^* , -60), și se calculează cu formula: $\Delta b_x = b_{\text{probă tratată}} - b_{\text{probă netratată}}$.

În funcție de gradul de schimbare a culorii lemnului după aplicarea tratamentului, sunt specificate următoarele clase de stabilitate cromatică a materialului: materialul prezintă o stabilitate moderată cu valoarea absolută a $\Delta b_x \leq 3$; materialul este moderat stabil cromatic dacă $\Delta b_x > 3$ și $\Delta b_x \leq 8$; materialul este instabil cromatic $\Delta b_x > 8$.

6.2.5. Test de absorbție a apei

Încorporarea particulelor anorganice în polimeri este o practică obișnuită pentru a îmbunătăți absorbția apei lemnului, respectiv pentru a face suprafața sa hidrofobă. Această metodă crează o suprafață hidrofobă, pentru a împiedica pătrunderea apei în materialul lemnos. Testul de absorbție a apei (AA) a fost efectuat pentru a determina gradul de absorbție pentru probe de lemn investigate [336]. Acest parametru este strâns legat de gradul de deteriorare a artefactelor, respectiv de eficacitatea tratamentelor de conservare. AA a fost calculată utilizând Ecuația (3).

$$AA = \frac{W_2 - W_1}{W_1} * 100 \quad (3)$$

6.2.8. Teste mecanice

Încorporarea particulelor anorganice în polimeri este o practică obișnuită pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice ale lemnului. Prin această abordare, rigiditatea și duritatea nanoparticulelor anorganice este combinată cu procesabilitatea polimerului. Măsurătorile rezistenței mecanice exprimate prin determinarea numărului de reculi pentru probele netratate și tratate au fost înregistrate cu un ciocan Silver Schmidt Proceq, tip L, cu energie de impact de 0,735 Nm, conform ASTM C805 [338]. Gama de rezistență a ciocanului Silver Schmidt este de la 10 la 100 N/mm². Pentru fiecare probă s-au efectuat 10 măsurători, iar ciocanul a fost poziționat la 90° pe probă. Valoarea numărului de reculi a fost calculată ca media aritmetică, pentru a găsi o relație între duritatea suprafeței și rezistența la compresiune, cu o eroare acceptabilă.

Rezistența la compresiune, exprimată în MPa, s-a calculat utilizând *Ecuatia (5)*:

$$\text{Rezistența la compresiune} = 2.77 * e^{0.048*Q} \quad (5)$$

unde: 2.77- reprezintă constanta aparatului și Q- număr de reculi.

6.2.9. Comportamentul la îmbătrânire accelerată

6.2.9.3. Test de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate

Lemnul este un material higroscopic, prin urmare absoarbe și desorbe umezeală din mediu datorită grupărilor hidroxil din pereții celulari. Stabilitatea dimensională a lemnului și durabilitatea în condiții reale s-a investigat prin histerezis, conform ISO 12571:2013 [342], cu ajutorul unei camere climatice KK 115 Smart PRO. Probele au fost cântărite după fiecare ciclu, iar conținutul de umiditate a fost calculat cu *Ecuatia (6)*:

$$CU_x = \frac{m_{Ux} - m_{iU}}{m_{iU}} * 100 \quad (6)$$

unde: CU_x – conținutul de umiditate, în [%]; m_{Ux} - masa probei la umiditatea x, în [g], iar m_{iU} - masa probei la condițiile inițiale din mediu, în [g].

Cinetica proceselor de sorbție/desorbție pentru fiecare proba de lemn pe unitate de suprafață în funcție de valoarea specifică a umidității este exprimată în curba de sorbție/desorbție.

6.2.10. Testarea activității antifungice

Probele de lemn netratate și tratate au fost înglobate în mediu de cultură specific pentru creșterea și izolarea fungilor (*Aspergillus niger* și *Penicillium*, *in vitro*), individual per probă. Mediul Sabouraud solid a fost folosit ca mediu de cultura pentru creșterea și izolarea fungilor de pe materialele din lemn: peptone - 10; glucoză - 40; agar – 15 (g/L). Plăcile Petri cu mediu steril

Sabouraud au fost însămânțate în pânză cu un tampon steril. În centrul plăcii Petri a fost plasată proba de lemn tratată, iar în paralel a fost testat un martor (lemn netratat). Plăcile Petri au fost incubate până la 5 zile, la temperatura de 28 °C. În acest interval de timp plăcile au fost observate și fotografiate, evaluându-se vizual absența sau prezența creșterii tulpinii de *Aspergillus niger*, respectiv *Penicillium* sp. pe suprafața probelor de lemn.

7. Investigarea materialelor tubulare din clasa nanotuburilor de carbon cu pereți multipli

7.1. Analize structurale

- Difrakția de raze X (XRD)

În Figura 28 este prezentat spectrul XRD al MWCNT-urilor sintetizate, care relevă prezența a două vârfuri de difracție la 25.53° ($d=0.35$ nm, valoare ușor crescută, deoarece distanța crește odată cu nivelul de oxidare) și la 42.86° ($d=0.21$ nm). Acestea sunt atribuite structurilor hexagonale de grafit (002), respectiv (010), corespunzătoare distanței dintre straturile nanotuburilor. De asemenea, vârful de la 8.33° (caracteristic 001, $d=0.82$ nm) corespunde modelului oxidului de grafenă. Peak-urile obținute demonstrează că nanotuburile de carbon prezintă pereți multipli și că există un strat exterior oxidat ($d=0.82$ nm) și strat interior neoxidat ($d=0.35$).

Aceste peak-uri sunt în concordanță cu fișa standard ICDD corespunzătoare carbonului grafitic (ICDD 01-071-4630). Pentru a calcula mărimea cristalitului (D) cu ajutorul ecuației Scherrer (*Ecuația 7*) a fost ales peak-ul de la 25.53°, deoarece acesta este caracteristic nanotuburilor de carbon. Mărimea cristalitului calculată pentru peak-ul (002) a fost de 20.18 Å (Tabel 7).

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (7)$$

unde, λ este lungimea de undă a razelor X, β este lățime întreagă la jumătate maximă, θ este unghiul Bragg (radiani) și K este constanta Scherrer (0,90).

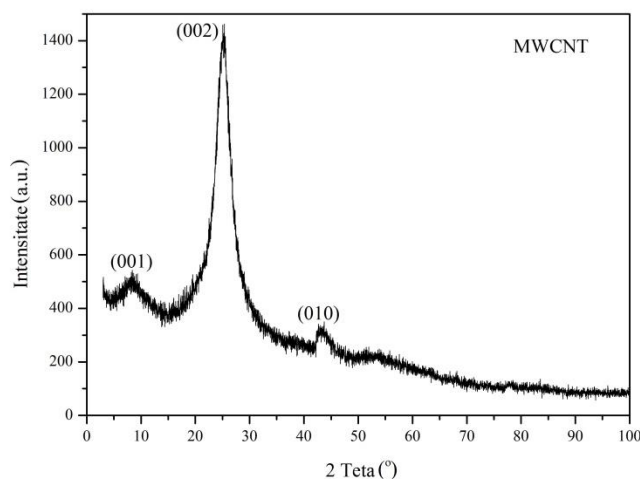


Figura 28. Spectrul XRD pentru MWCNT-urile obținute prin sinteza chimică

Spectrul XRD al MWCNT_HAp confirmă prezența fazelor cristaline ale HAp, care sunt în concordanță cu fișa standard ICDD a hidroxiapatitei (ICDD 01-074-0566). Indicii Miller principali (hkl) pentru HAp de dimensiuni nanometrice: (110), (002), (211), (212), (222) și (213) sunt indicați în Figura 29. Apariția acestor noi vârfuri confirmă prezența HAp, în acord cu datele din literatură [192]. Adăugarea de HAp a afectat morfologia nanocompozitelor prin creșterea dimensiunii cristalitului (Tabel 7), confirmând încorporarea corectă a acesteia. De asemenea, se pot observa peak-urile caracteristice ale MWCNT-urilor, confirmând faptul că HAp nu a acoperit complet suprafața acestora.

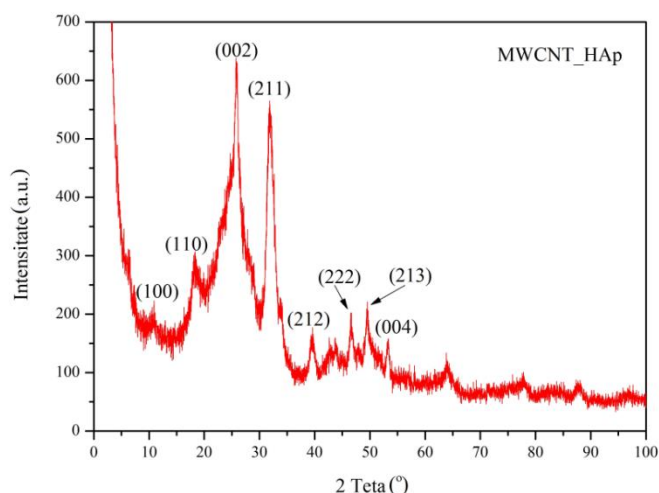


Figura 29. Spectru XRD al MWCNT-rilor decorate cu HAp

Spectrul XRD al nanocompozitelor de MWCNT_ZnO relevă prezența vârfurilor de difracție corespunzătoare structurii nanotuburilor (25.53° și 42.86°). Vârfurile de difracție caracteristice nanostructurii ZnO au fost observate la 48.59° și 71.67°, corespunzând planurilor cristaline (102) și (201) ale ZnO (Figura 30). În cazul MWCNTs_Ag, vârfurile de difracție ascuțite confirmă prezența Ag (34.12, 38.13, 44.21, 64.37 și 77.54 °) (Figura 31).

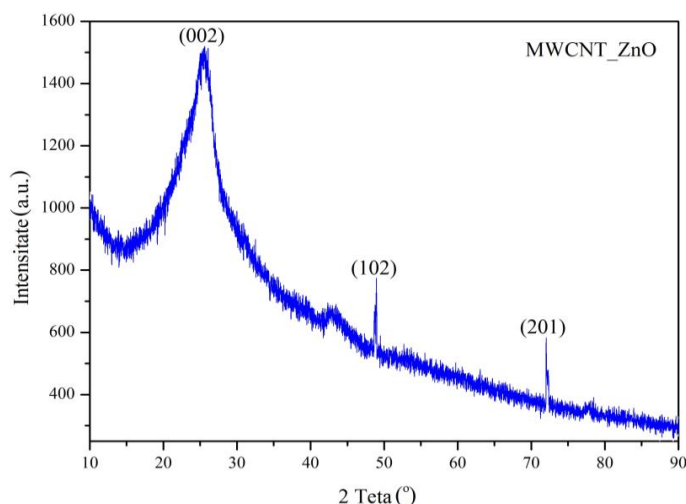


Figura 30. Spectru XRD al MWCNT-rilor decorate cu ZnO

Analiza XRD a confirmat puritatea fazelor nanocompozitelor sintetizate deoarece nu au fost identificate faze suplimentare.

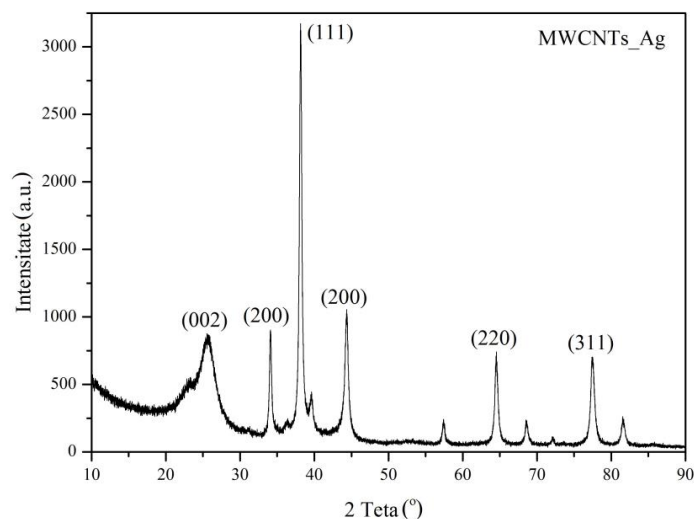


Figura 31. Spectru XRD al MWCNT-rilor decorate cu Ag

În cazul MWCNT_HAp și MWCNT_Ag, dimensiunea cristalitului crește semnificativ datorită dimensiunii mai mari a nanoparticulelor care au acoperit suprafața nanotuburilor (Tabelul 7). În plus, acestea prezintă cea mai mică distribuție, rezultând cea mai mare dimensiune a cristalitului. Dimensiunea mai mică a cristalitului obținută pentru MWCNT_ZnO apare datorită temperaturii mai ridicate din sinteză. Temperatura și presiunea influențează structurile cristaline: la temperaturi ridicate sunt eliminate impuritățile sau gazele și atomii, care nu sunt la nivelul minim de energie, încearcă să se reinstaleze, ducând astfel la o dimensiune mai mică a cristalitului. Prin urmare, o temperatură mai mare a calcinării nu numai că scade dimensiunea particulelor, dar îmbunătățește și cristalinitatea [347].

Tabel 7. Rezumatul analizei XRD a MWCNT-urilor și MWCNT-urilor decorate

Probă	2 θ , °	2 θ , rad	β , °	L, Å	L, nm
MWCNT	25.53	0.4456	4.08	20.18	2.018
MWCNT_HAp	25.79	0.4501	1.28	64.33	6.433
MWCNT_ZnO	25.58	0.4464	6.59	12.49	1.249
MWCNT_Ag	25.66	0.4479	2.036	40.46	4.046

7.2. Analize compoziționale

- Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

În prima etapă, s-a investigat obținerea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli prin metoda chimică, iar în a doua etapă s-a investigat decorarea MWCNT-urilor cu diferite nanoparticule. Principalele grupări funcționale ale MWCNT-urilor sintetizate au fost identificate

prin analiza FT-IR (Figura 32), peak-ului de la 3298 cm^{-1} a fost atribuit vibrațiilor de întindere a hidroxilului, grupele hidroxil din structura MWCNT-urilor fiind generate în timpul purificării nanotuburilor (absorbția apei). De asemenea, peak-ul de la 2328 cm^{-1} se poate atribui vibrațiilor de întindere a hidroxilului din $-\text{COOH}$ puternic legat de hidrogen. Structura hexagonală a MWCNT-rilor pure este confirmată de peak-ul de la 1572 cm^{-1} (provenind din carbonul hibridizat sp^2). În urma procesului de purificare a MWCNT-urilor în amestec de acizi ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), pe lângă îmbunătățirea purității, apare oxidarea carbonului. În acest proces sunt introduse diferite grupări pe suprafața carbonului, cum ar fi gruparea carboxil (COOH), confirmată de peak-ul de la 1079 cm^{-1} [298]. De asemenea, spectrul FT-IR al MWCNT-urilor a prezentat un peak slab la 2888 cm^{-1} atribuit întinderii asimetrice / simetrice a metilenului, un peak la 1634 cm^{-1} atribuit întinderii asimetrice C-C în structura nanotuburilor (banda G) și un peak la 988 cm^{-1} atribuit grupului C-H [349, 350].

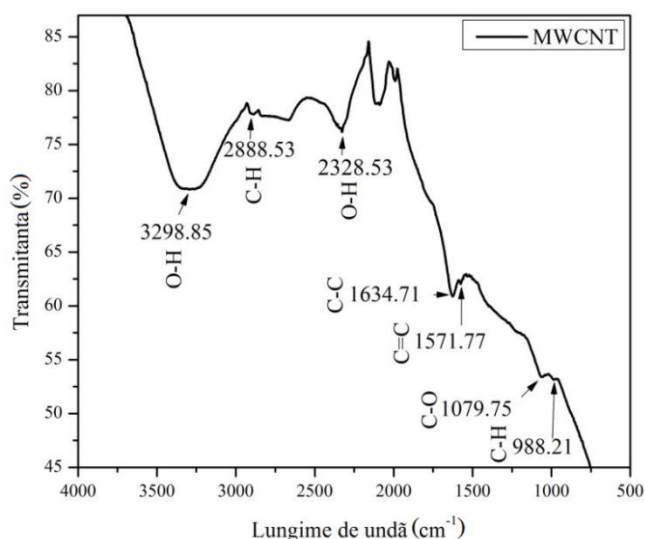


Figura 32. Spectrul FT-IR al MWCNT-urilor obținute prin sinteza chimică

Pentru MWCNT-urile decorate cu hidroxiapatită (HAp), peak-urile tetraedrice caracteristice PO_4^{3-} au fost observate la 627 , 959 și 1028 cm^{-1} , confirmând prezența hidroxiapatitei în compozitul MWCNT-HAp (Figura 33). Peak-ul slab format la 1091 cm^{-1} a fost atribuit vibrației de întindere C-O [299], iar vârfurile largi de la $3250\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ au fost atribuite vibrației O-H. De asemenea, sunt prezente vârfurile asociate vibrației de întindere C-H, la 2800 cm^{-1} .

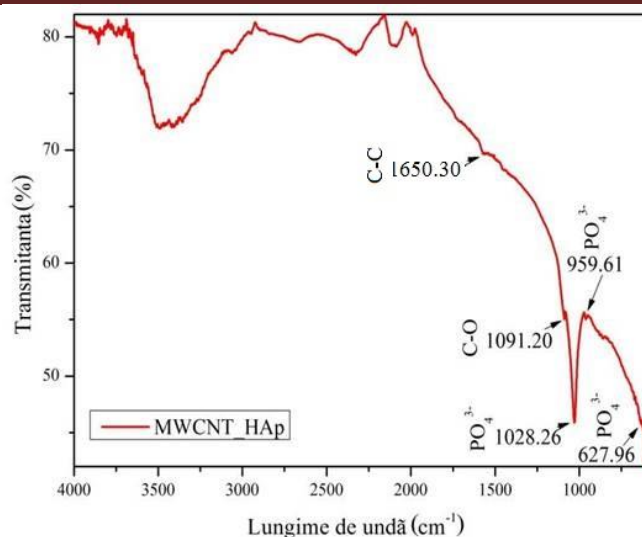


Figura 33. Spectrul FT-IR al MWCNT-urilor decorate cu HAp

Spectrul FTIR obținut pentru MWCNT decorate cu nanoparticule de ZnO prezintă benzile la 1398 și 1551 cm^{-1} specifice legăturii C – H și C = C, caracteristice scheletului nanotuburilor de carbon (Figura 34). Peak-urile de la 1230 cm^{-1} (C – O) și 3500 cm^{-1} (– OH) apar datorită posibilelor urme de apă și acizi prezente în timpul procesului de purificare. Peak-urile de la 664 și 924 cm^{-1} sunt legate de modul caracteristic de întindere a legăturilor Zn – O și Zn – C din nanocompozitul sintetizat [351].

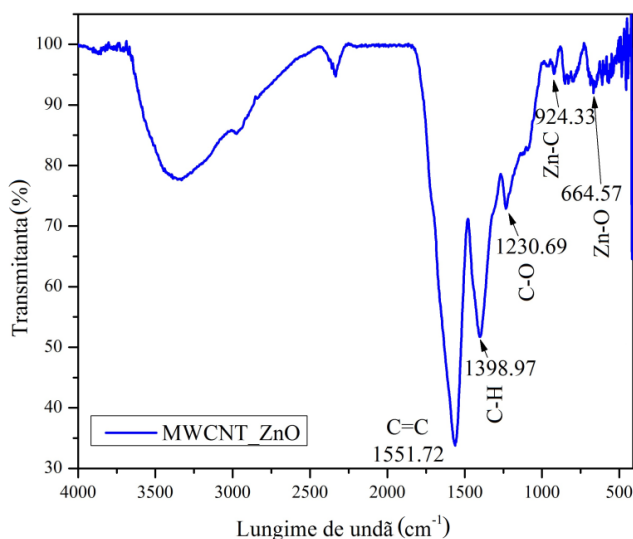


Figura 34. Spectrul FT-IR al MWCNT-urilor decorate cu ZnO

Spectrul MWCNT-urilor decorate cu nanoparticule de Ag este prezentat în Figura 35. Peak-ul intens de la 3425 cm^{-1} este caracteristic grupării –OH, iar vârful ascuțit la 1640 cm^{-1} corespunde legăturii C = C a inelelor aromatice specifice structurii scheletului de carbon. Funcționalizarea eficientă a nanotuburilor, cu ajutorul tratamentului de oxidare agresivă (amestec HNO_3 / H_2SO_4) este confirmată prin prezența peak-urilor de la 1524 (C = O), 1171 și 1100 cm^{-1}

(CNT – COOH) și de la 830 cm^{-1} (S – O – C). Prezența Ag este accentuată prin apariția peak-urilor mici de la 613 și 481 cm^{-1} corespunzătoare vibrațiilor de deformare ale legăturii metalice de oxigen dintre Ag – O [352], dovedind decorarea cu succes a MWCNT-urilor cu nanoparticule de Ag (MWCNT_Ag).

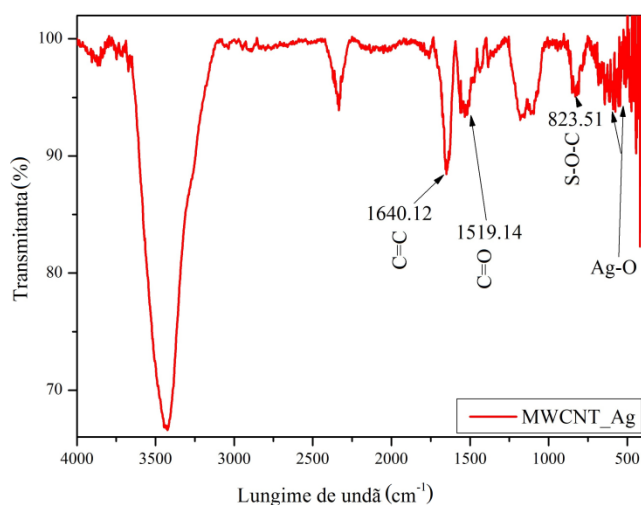


Figura 35. Spectrul FT-IR al MWCNT-urilor decorate cu Ag

7.3. Analize morfologice și topografice

- Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie (ESEM/EDX)

Imaginile obținute prin această tehnică confirmă decorarea cu succes a MWCNT-urilor cu nanoparticule (Figura 38). Purificarea nanotuburilor implică tratament acid, prin urmare este posibil ca structura acestora să fie ușor modificată, iar unele nanotuburi să fie exfoliate și ondulate [352]. Cu toate acestea, rezultatele obținute prin TEM și ESEM confirmă faptul că structura MWCNT-urilor rămâne practic intactă după decorare. În toate cazurile, NP-le sunt atașate de suprafața MWCNT-urilor, iar stratul exterior format acoperă uniform nanotuburile, mai ales în cazul MWCNTs_Ag. În Figura 38 (a), NP-le acoperă suprafața nanotuburilor parțial, sub forma unui strat exterior, iar în unele zone, se observă aglomerări de particule. În Figura 38 (b), nanoparticulele de ZnO nu sunt distribuite uniform pe toată suprafața nanotuburilor, se observă aglomerate cu forme neregulate pe porțiuni de pe suprafața MWCNT-urilor. În cazul MWCNTs_Ag (Figura 38 (c)), întreaga suprafață a MWCNT a fost uniform acoperită de nanoparticule.

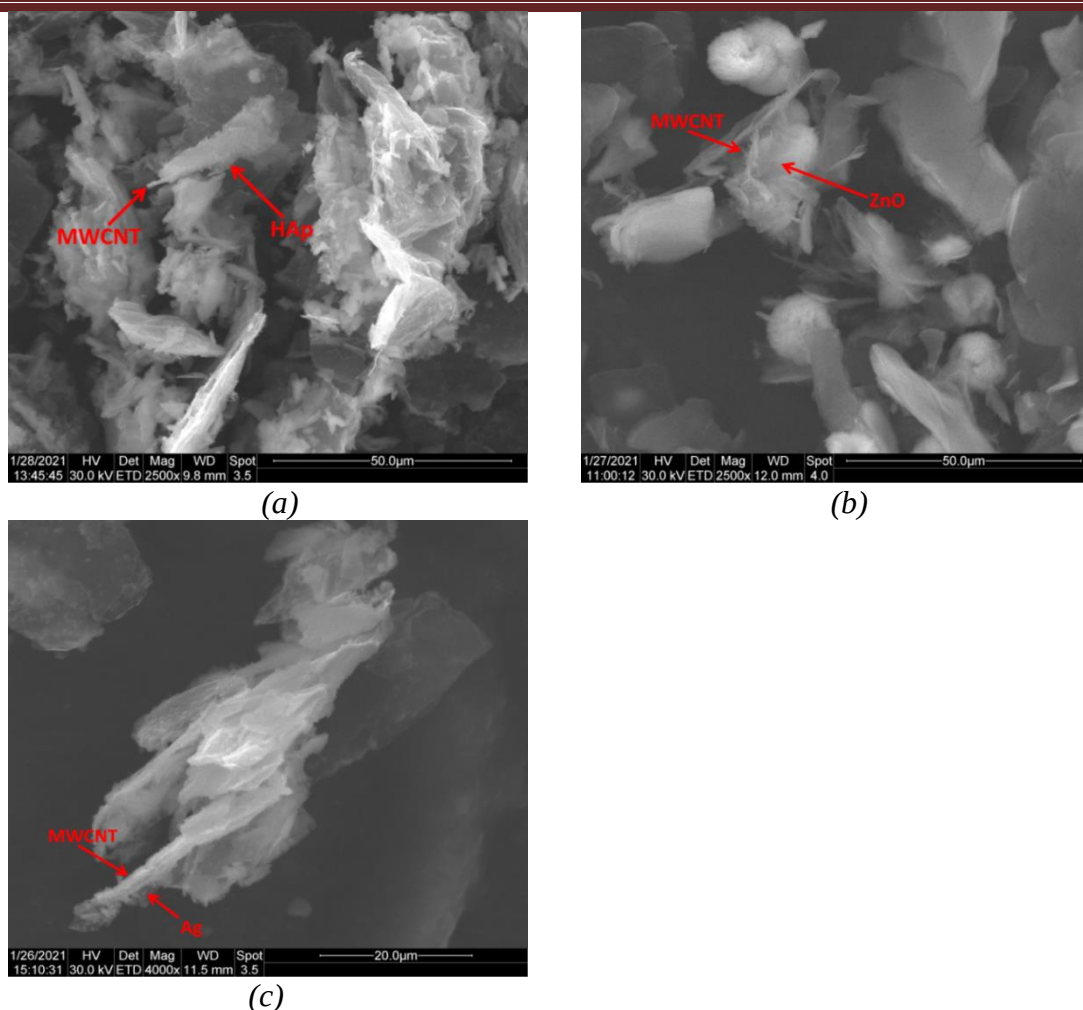


Figura 38. Imagini ESEM ale MWCNT-urilor decorate: MWCNT_HAp (a), MWCNT_ZnO (b) și MWCNT_Ag (c)

Rezultatele EDX au confirmat prezența elementelor C și O, în cazul MWCNT-urilor pure, iar decorarea MWCNT-urilor cu nanoparticule a fost confirmată prin această analiză. Procentul elementelor pentru diferitele nanocompozite este prezentat în Tabelul 9. Analiza EDX confirmă prezența elementelor Zn, Ca, P sau Ag pentru fiecare probă caracteristică, care sunt în acord cu compoziția lor stoichiometrică.

Tabel 9. Compoziția chimică (EDX) a nanomaterialelor obținute

Element	MWCNT, %	MWCNT_HAp, %	MWCNT_ZnO, %	MWCNT_Ag, %
C	84.89 ± 0.91	41.48 ± 9.4	38.21 ± 9.28	70.35 ± 0.81
O	13.16 ± 0.35	38.02 ± 11.6	40.88 ± 10.53	12.35 ± 0.12
Ca	-	11.01 ± 2.18	-	-
P	-	6.78 ± 4.57	-	-
Zn	-	-	19.91 ± 2.72	-
Ag	-	-	-	16.14 ± 0.6
Altele	1.95 ± 0.074	2.78 ± 0.177	1.00 ± 0.072	1.16 ± 0.085
Total	100	100	100	100

- Microscopia electronică de transmisie (TEM)

În Figura 39 (a) și (b) sunt prezentate imagini TEM ale MWCNT-urile obținute prin sinteza chimică, unde se poate observa că acestea prezintă o lungime cuprinsă între 500 și 600 nm și un diametru cuprins între 9 nm și 40 nm. MWCNT-urile prezintă o distribuție largă a dimensiunilor, cu câteva defecte, ceea ce sugerează faptul că nanotuburile sunt compuse din straturi de grafit de înaltă calitate.

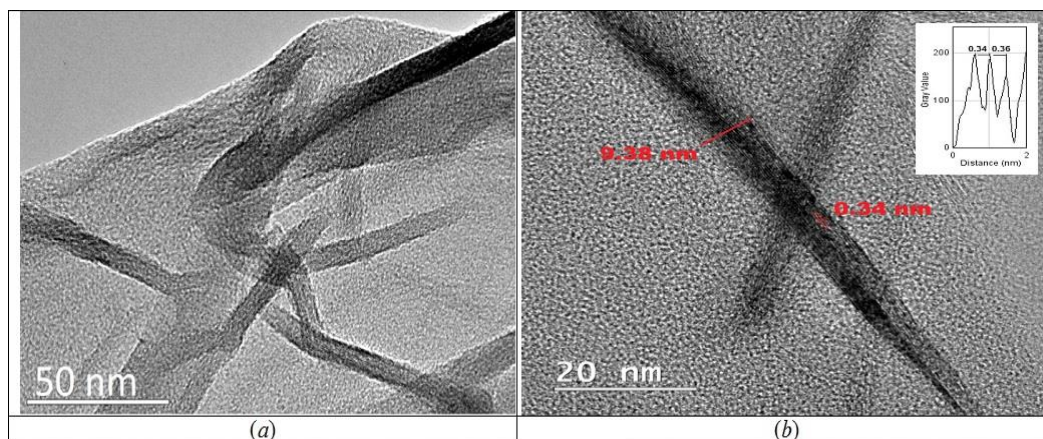


Figura 39. Micrografii TEM ale MWCNT-urilor obținute prin sinteza chimică (a,b) și (b) profilul nivelurilor de intensitate a pereților care prezintă marginile straturilor (002) utilizate pentru determinarea distanței inter-planare

Distanța inter-planară (d) calculată pentru MWCNT-urile obținute a fost de 0.34 nm (Figura 39 (b)), corespunzătoare distanței inter-planare (002) a grafitului. Distanțele dintre planurile atomice ale MWCNT-urilor au fost calculate utilizând software-ul ImageJ, funcția Plot Profile aplicată pentru Figura 39 (b).

Figura 40 (a) și (b) confirmă decorarea MWCNT-urilor obținute prin sinteza chimică cu nanoHAp. De asemenea, se poate observa că hidroxiapatita de pe suprafața MWCNT-urilor prezintă o morfologie asemănătoare tije, cu forme și dimensiuni diferite (de aproximativ 6-35 nm).

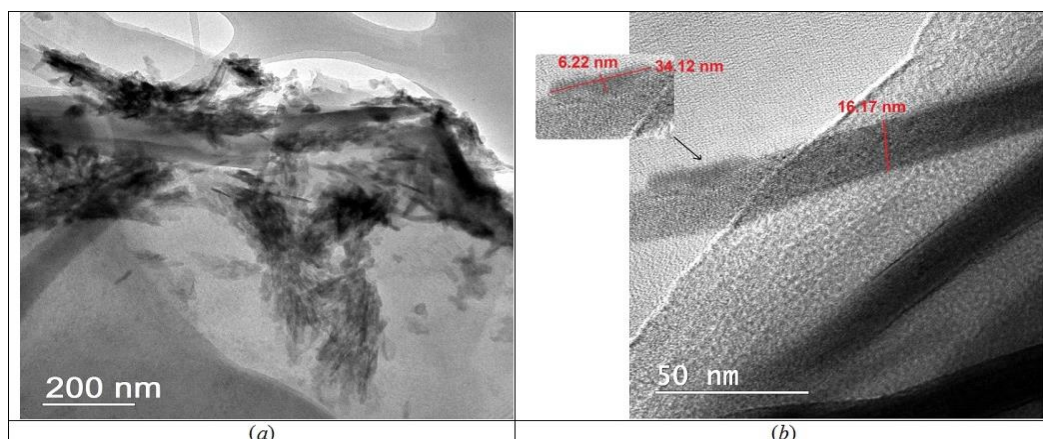


Figura 40. Micrografii TEM ale MWCNT-urilor decorate cu HAp

În Figura 41 se observă că MWCNT-urile au fost decorate cu nanoparticule de ZnO, acestea fiind prezente pe suprafața nanotuburilor. Nanoparticulele de ZnO prezintă forme (sferice și tije) și dimensiuni diferite (10-50 nm).

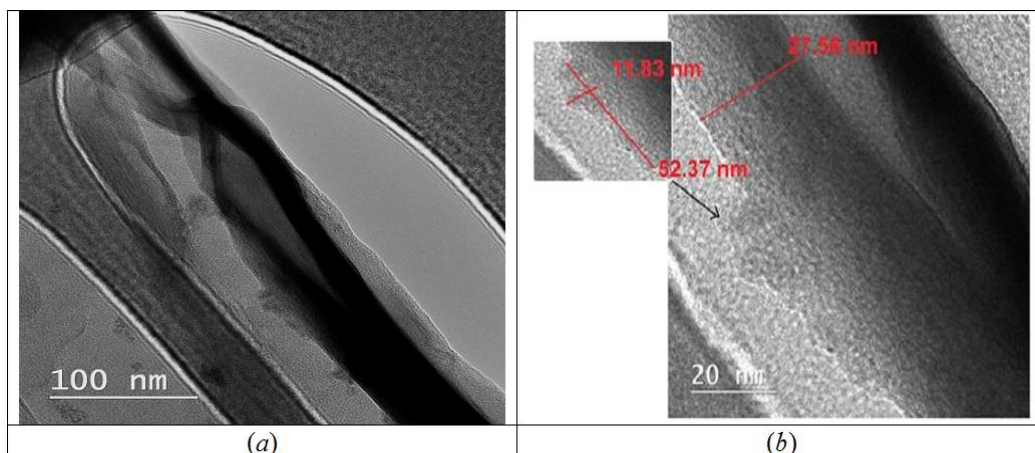


Figura 41. Micrografii TEM ale MWCNT-urilor decorate cu ZnO

În cazul MWCNTs_Ag, nanoparticulele depuse pe suprafața MWCNT-urilor au prezentat un diametru cuprins între 15 și 33 nm. Cu toate acestea, la o mărire mai mare a imaginii (Figura 42 (b)) se observă nanotuburi individuale acoperite cu nanoparticule ușor agregate.

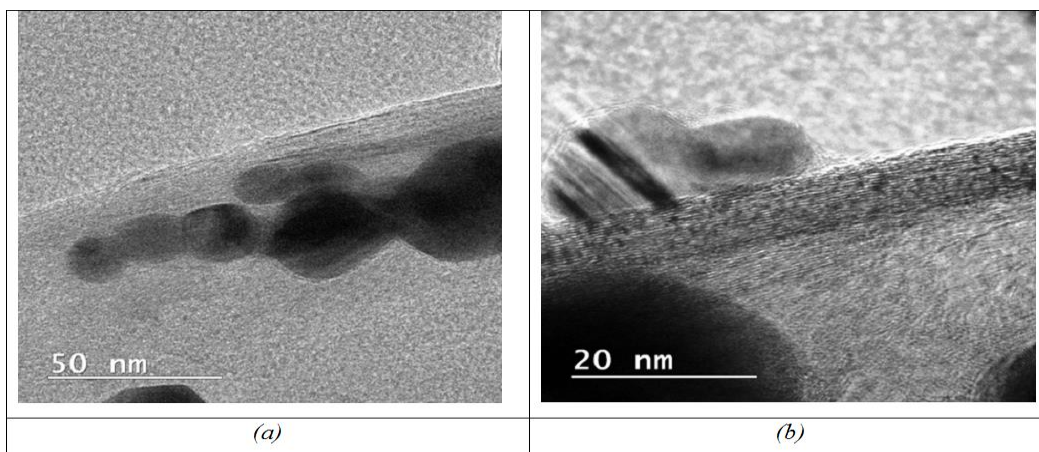


Figura 42. Micrografii TEM ale MWCNT-urilor decorate cu Ag

8. Tip de suprafață investigată: lemn de stejar

În acest studiu, s-au utilizat epruvete de stejar pedunculat sănătos (*Quercus robur*) pentru evaluarea eficienței produselor de consolidare aplicate prin trei tehnici diferite (pensulare, sprayere și imersare). Lemnul de stejar este un lemn de esență tare, folosit de sute de ani atât ca lemn masiv, dar și ca furnir. Acest tip de lemn se găsește adesea în mobilierul tradițional, parchet, lambriuri, dar și la confecționarea diferitelor obiecte de cult, artă și decor.

8.1. Dimensionarea și condiționarea pieselor de lemn

Piesele folosite în acest studiu au fost dimensionate (25 x 23 x 8 mm) și condiționate timp de o lună la o temperatură $T = 20 \pm 5$ °C și o umiditate atmosferică relativă $\varphi = 55 \pm 5$ %.

8.2. Tratarea pieselor de lemn cu soluțiile de consolidare

După obținerea soluțiilor de consolidare, piesele fără valoare de patrimoniu (Figura 50) au fost tratate cu soluțiile obținute:

- Nanotuburi de carbon cu pereți multipli dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (MWCNT+PHBHV),

- Nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de hidroxiapatită și dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (MWCNT_HAp+PHBHV),

- Nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (MWCNT_ZnO+PHBHV),

- Nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de argint și dispersate în soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) (MWCNT_Ag+PHBHV). De asemenea, din fiecare tip de nanocompozit sintetizat s-au preparat câte trei soluții de concentrații diferite, din fiecare tip de nanocompozit (exemplu: 0.1% MWCNT, 0.2% MWCNT și respectiv 0.4% MWCNT).

Piesele de lemn au fost tratate prin trei tehnici diferite (pensulare - în trei straturi, sprayere - în trei straturi și imersare în soluție timp de 15 minute). Ulterior, piesele au fost lăsate să se usuce la temperatura camerei și s-au depozitat într-o incintă cu condiții de temperatură $T = 20 \pm 5$ °C și o umiditate atmosferică relativă $\varphi = 55 \pm 5$ %, pentru condiționare – timp de o lună.

După o lună de la aplicarea tratamentului, probele model tratate cu produsele de consolidare au fost caracterizate și evaluate în vederea aplicabilității tratamentelor.

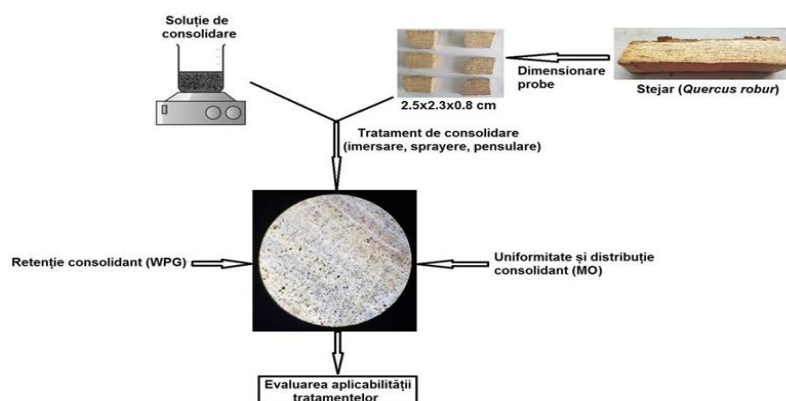


Figura 50. Conceptul general al cercetării experimentale

8.3. Investigarea pieselor de lemn de stejar netratate și tratate

8.3.4. Investigarea capacității agenților de acoperire utilizați

- Teste colorimetrice

Testarea colorimetrică este o tehnică de investigare nedistructivă care oferă informații despre variația parametrilor cromatici. Parametrii cromatici sunt importanți, deoarece tratamentul aplicat nu trebuie să modifice semnificativ culoarea originală a obiectului. Această tehnică a fost folosită pentru a investiga parametrii cromatici înainte și după aplicarea tratamentului de consolidare. Prin investigarea colorimetrică s-a demonstrat că, tratarea probelor cu soluțiile de consolidare, la diferite concentrații, nu influențează semnificativ culoarea lemnului natural (Figurile 64 - 67), deoarece diferența totală de culoare comparată cu martorul (ΔE_x) și calculată cu Ecuația (2), a arătat valori mici (sub valoarea 5), ceea ce este în conformitate cu indicatorii de compatibilitate raportați în literatură [374].

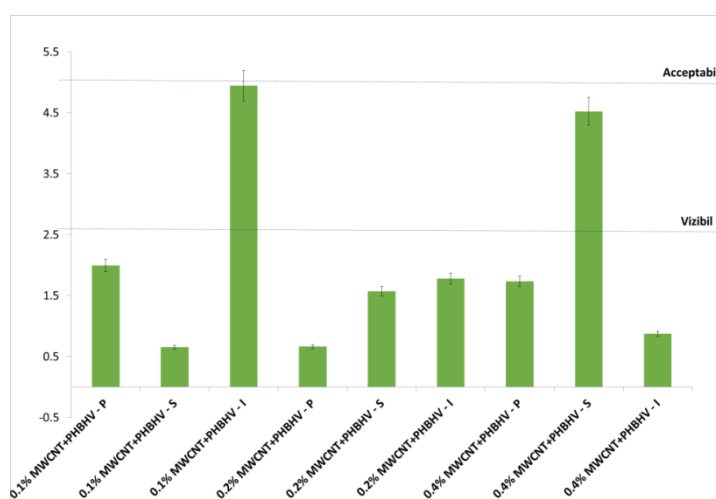


Figura 64. Diferența totală a culorilor (ΔE_x) calculată pentru probele tratate cu MWCNT + PHBHV

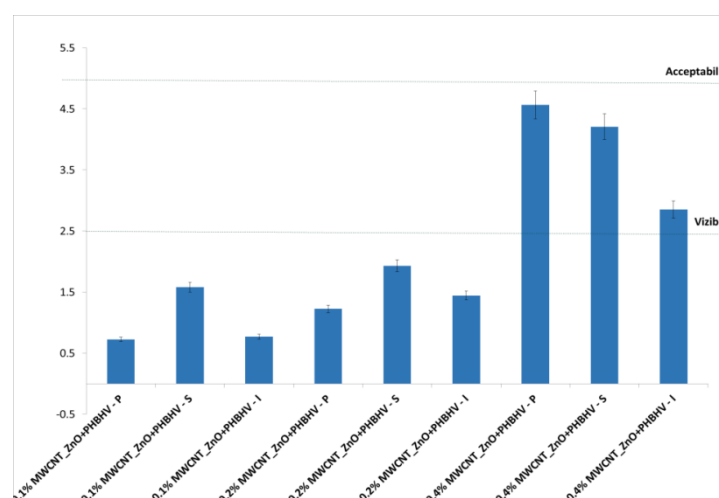


Figura 65. Diferența totală a culorilor (ΔE_x) calculată pentru probele tratate cu MWCNT_ZnO + PHBHV

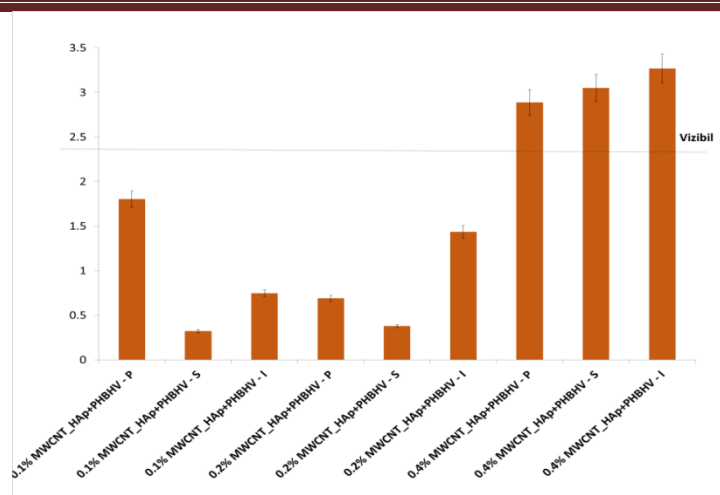


Figura 66. Diferența totală a culorilor (ΔE_x) calculată pentru probele tratate cu MWCNT_HAp + PHBV

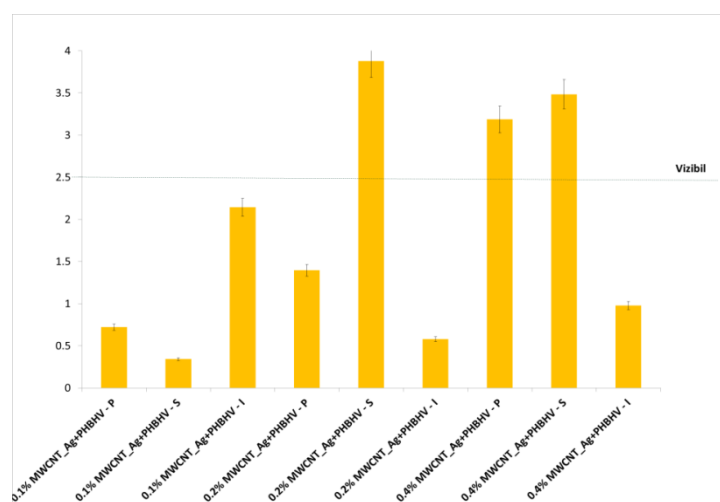


Figura 67. Diferența totală a culorilor (ΔE_x) calculată pentru probele tratate cu MWCNT_Ag + PHBV

- Test de absorbție a apei

Pentru a evalua eficacitatea tratamentelor obținute s-a investigat atât capacitatea de absorbție a apei prin imersie totală, cât și capacitatea de absorbție a umidității probelor de lemn netratate și tratate care pot fi corelate cu gradul de deteriorare al materialului (Figurile 68 - 71). Un tratament eficient de consolidare trebuie să protejeze lemnul împotriva umidității, mai ales în cazul unui lemn îmbătrânit, deoarece acest tip de lemn este mult mai sensibil la variațiile de umiditate, comparativ cu lemnul tânăr. Toate probele tratate au prezentat o absorbție a apei mai mică, comparativ cu proba martor. De asemenea, s-au obținut valori similare pentru toate probele tratate, motivul principal fiind faptul că s-a folosit aceeași concentrație de polimer. În general, lemnul prezintă o capacitate crescută de absorbție a apei, datorită compoziției chimice a acestuia, deoarece fibra de lemn conține celuloză și hemiceluloză, componente care conțin numeroase

grupări hidroxil și sunt responsabile de absorbția ridicată a apei [376]. Prin urmare, tratamentele aplicate au fost capabile să împiedice pătrunderea apei în materialul lemnos.

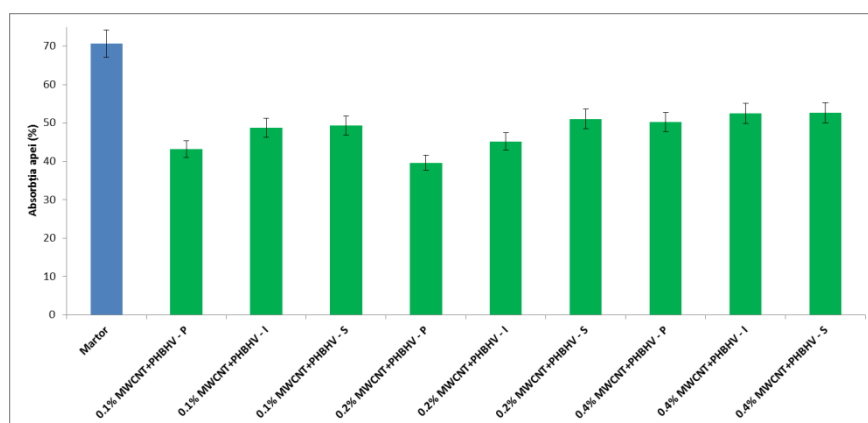


Figura 68. Rezultatele testului de absorbție a apei pentru probele netratate și tratate cu MWCNT +PHBV

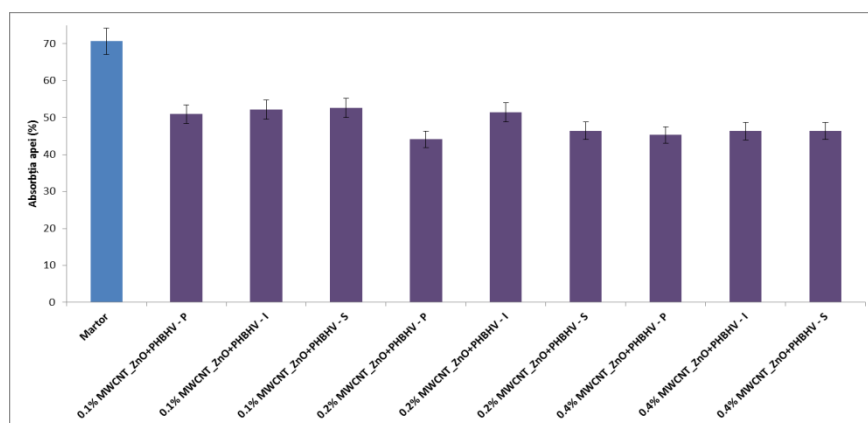


Figura 69. Rezultatele testului de absorbție a apei pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_ZnO +PHBV

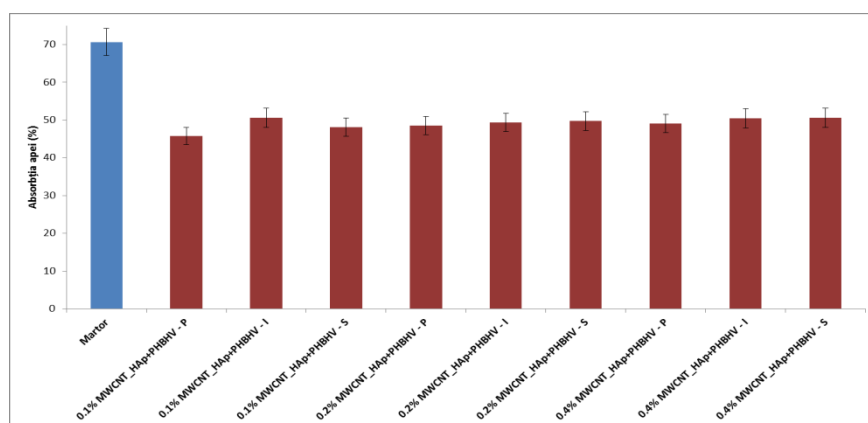


Figura 70. Rezultatele testului de absorbție a apei pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_HAp +PHBV

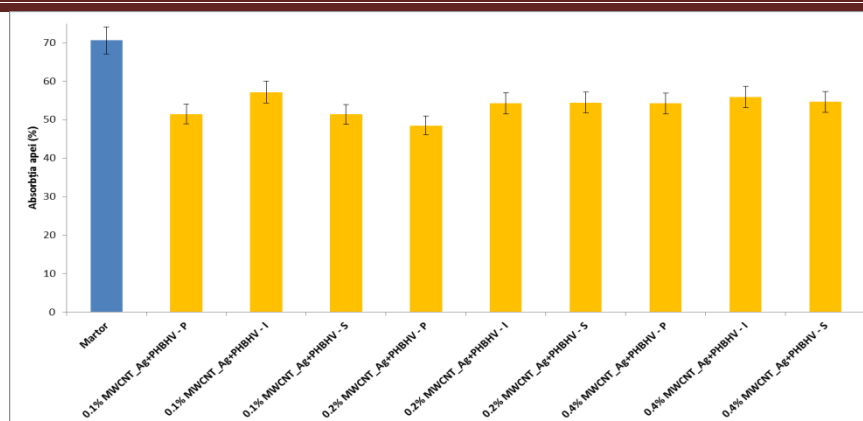


Figura 71. Rezultatele testului de absorbție a apei pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_Ag +PHBV

- Teste mecanice

Din punct de vedere mecanic, se poate observa că prezența soluțiilor obținute pe suprafața probelor îmbunătățește semnificativ rezistența mecanică a lemnului (Figurile 76 -79). Proprietățile mecanice cresc prin decorarea nanotuburilor cu nanoparticule, ceea ce înseamnă că prezența nanoparticulelor aduc un aport în acest sens. Cercetările anterioare au confirmat că prezența nanoparticulelor ca ZnO, HAp sau Ag îmbunătățește semnificativ proprietățile mecanice ale filmelor polimerice. De exemplu, NP-le de ZnO prezintă duritate și rigiditate crescută, ceea ce face ca acestea să fie un material important în industrie, în timp ce toxicitatea redusă și biocompatibilitatea îl fac un material de interes pentru biomedicină și sisteme ecologice [377]. În cazul NP-lor de HAp, acestea acționează ca un compatibilizator prin încorporarea lor în golurile și spațiile cauzate de imiscibilitate, crescând astfel rezistența la tracțiune a compozitului rezultat [378]. De asemenea, s-a raportat că nanoparticulele de Ag îmbunătățesc în mod semnificativ modulul Young și rezistența la tracțiune a filmelor polimerice [379, 380].

Metoda de aplicare a soluțiilor de consolidare are, de asemenea, un efect major asupra proprietăților mecanice ale lemnului, după cum se poate observa, aplicarea soluțiilor prin pensulare a oferit o rezistență superioară.

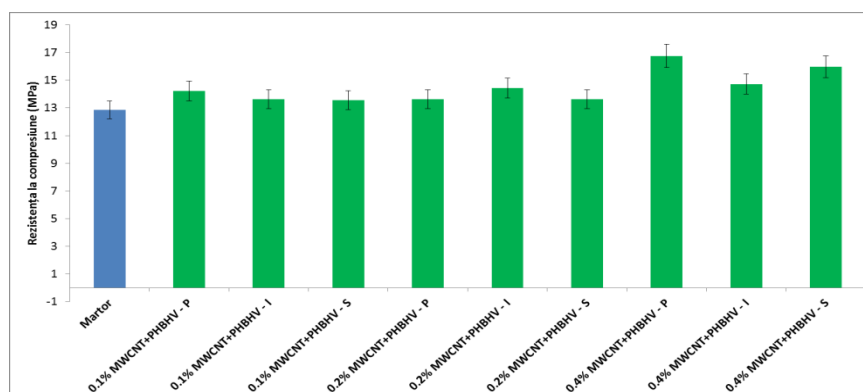


Figura 76. Teste mecanice pentru probele netratate și tratate cu MWCNT +PHBV

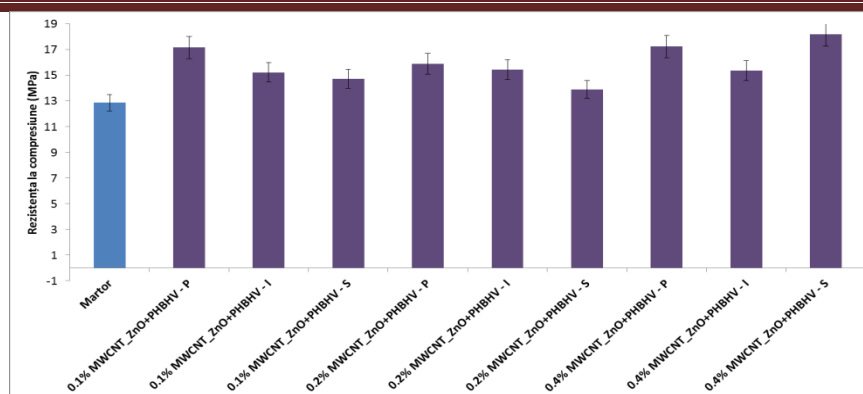


Figura 77. Teste mecanice pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_ZnO +PHBHV

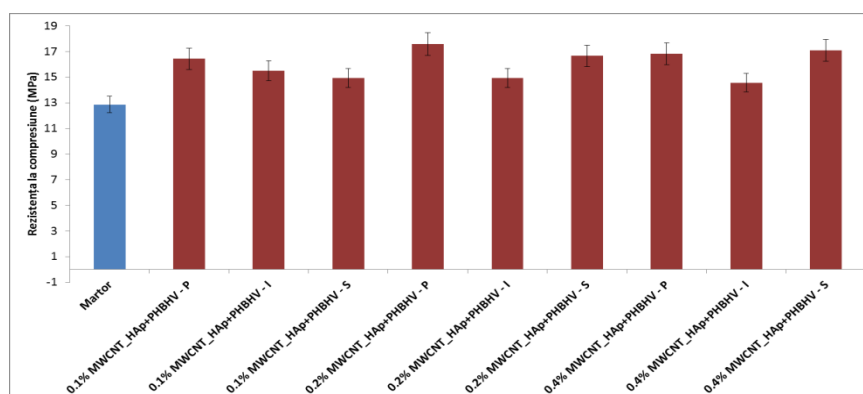


Figura 78. Teste mecanice pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_HAp +PHBHV

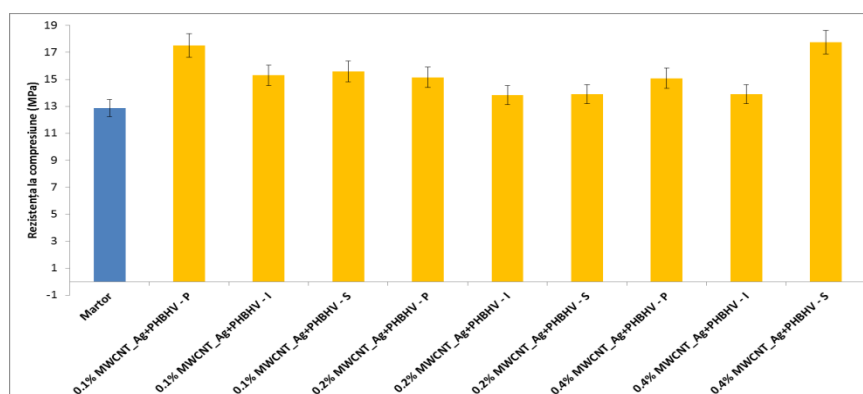


Figura 79. Teste mecanice pentru probele netratate și tratate cu MWCNT_Ag +PHBHV

8.3.5. Investigarea comportamentului la îmbătrânire accelerată

- Test de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate

Lemnul este un material hidrofil, care absoarbe sau desoarbe umezeala din și către mediul în care este expus. Aceste modificări de umiditate implică tensiuni și deformări în structura lemnului datorită pătrunderii apei la nivel molecular și capilar. De-a lungul timpului, în condiții reale, lemnul suferă multe cicluri de sorbție/desorbție, iar umiditatea ridicată este un mediu propice pentru dezvoltarea fungiiilor. Curbele sorbție/desorbție sunt prezente în Figurile

89-92. După cum se poate observa, pe curba de sorbție martorul prezintă cel mai mare conținut de umiditate, ajungând la un conținut de umiditate de aproximativ 3.5 %, iar desorbția este mai lentă. În cazul probelor tratate cu soluțiile MWCNT+PHBHV, se observă că toate probele au prezentat un conținut de umiditate mai mic decât proba martor, ceea ce confirmă că soluțiile au prevenit absorbția apei în structura lemnului, cel mai mic conținut de umiditate fiind obținut pentru probele 0.4% MWCNT+PHBHV – S și 0.2% MWCNT+PHBHV – P.

În cazul probelor tratate cu soluțiile MWCNT_ZnO+PHBHV, cel mai mic conținut de umiditate a fost obținut pentru probele tratate prin pensulare cu 0.4% MWCNT_ZnO+PHBHV și 0.2% MWCNT_ZnO+PHBHV. Cel mai mic conținut de umiditate, în cazul setului de probe tratate cu MWCNT_HAp+PHBHV a fost obținut pentru probele tratate cu 0.4% MWCNT_HAp+PHBHV prin pensulare, respectiv 0.2% MWCNT_HAp+PHBHV tratate prin sprayere. În cazul probelor tratate cu soluțiile pe bază de MWCNT_Ag+PHBHV, cel mai mic conținut de umiditate a fost obținut pentru probele 0.4% MWCNT_Ag+PHBHV – I, 0.4% MWCNT_Ag+PHBHV – S, 0.2% MWCNT_Ag+PHBHV – P și 0.4% MWCNT_Ag+PHBHV – P.

Prin cumulara rezultatelor obținute în urma testului de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate, se poate concluziona că, atât concentrația nanocompozitelor cât și metoda de aplicare a tratamentului au un efect major asupra sorbției/desorbției umidității din mediul în care este expus materialul lemnos.

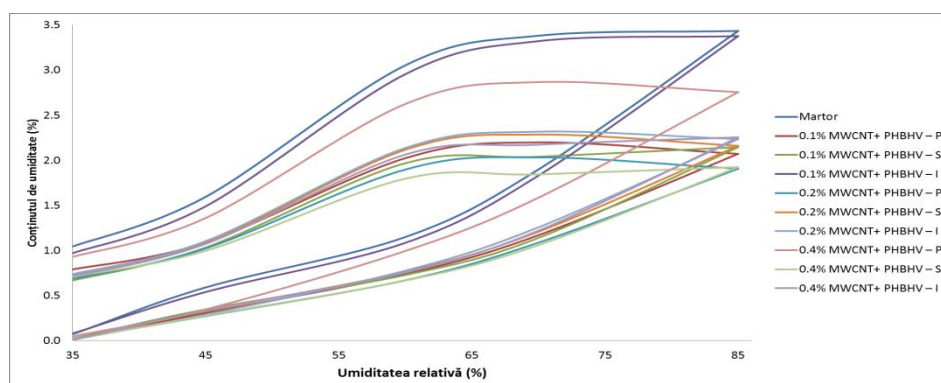


Figura 89. Curbele sorbție/desorbție pentru probele tratate cu MWCNT+PHBHV

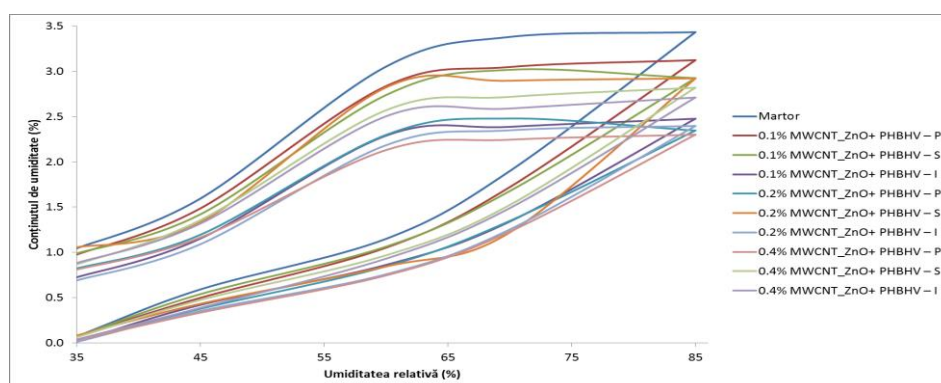


Figura 90. Curbele sorbție/desorbție pentru probele tratate cu MWCNT_ZnO+PHBHV

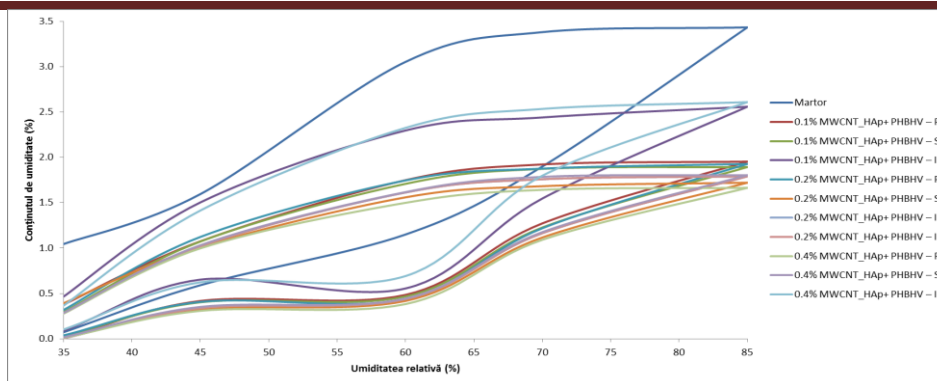


Figura 91. Curbele sorbție/desorbție pentru probele tratate cu MWCNT_HAp+PHBHV

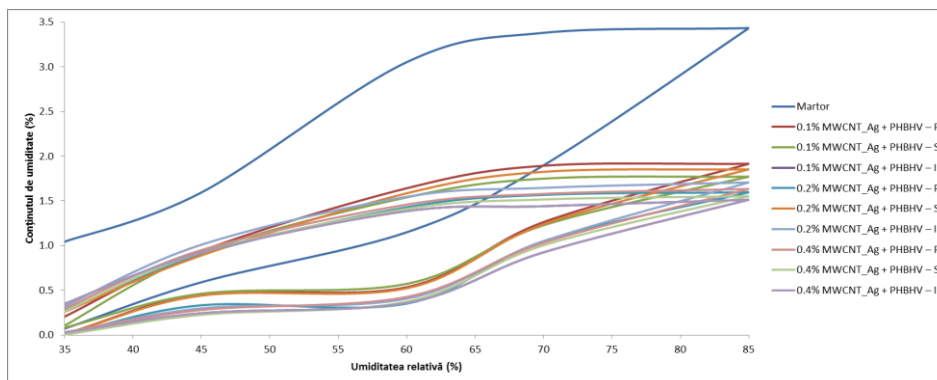


Figura 92. Curbele sorbție/desorbție pentru probele tratate cu MWCNT_Ag+PHBHV

8.3.6. Testarea activității antifungice

Prezența bacteriilor și a ciupercilor în structura lemnului conduce la o interacțiune concomitentă, ce grăbește astfel dezintegrarea materialului lemnos. Populația de microorganisme variază în funcție de starea de degradare a lemnului, acestea dezvoltându-se din ce în ce mai mult pe măsură ce lemnul se descompune în diferite condiții de mediu, în special în prezența apei și a oxigenului. De asemenea, dezvoltarea ciupercilor este favorizată atunci când umiditatea lemnului depășește 20% și uneori și în cazul absenței luminii sau a mediului alcalin [382]. Prin urmare, este necesar un tratament de conservare care nu numai că întărește lemnul slăbit, ci previne și deformarea și descompunerea lemnului. În Figurile 95 - 98 sunt reprezentate creșterile fungice pe lemnul de stejar netratat și tratat, timp de 72 h.

Creșterea cea mai rapidă a tulpinii *Aspergillus niger* a fost observată în cazul probelor control, urmată de lemnele tratate cu MWCNT+PHBHV și MWCNT_HAp+PHBHV. Cea mai lentă creștere a fungilor a fost observată în cazul lemnurilor tratate cu MWCNT_ZnO+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV. Prezența nanoparticulelor de argint sau zinc influențează considerabil creșterea tulpinii pe suprafața lemnurilor, acestea acționând ca un strat protector pentru suprafața lemnurilor. La 72 h, se observă că probele control au fost acoperite, dezvoltându-se miceliu sporulat de fungi. De asemenea, în cazul investigării creșterii tulpinii de *Penicillium* sp., se

observă că doar probele tratate cu MWCNT_ZnO+PHBHV au dus la încetinirea semnificativă a dezvoltării miceliului aerian.

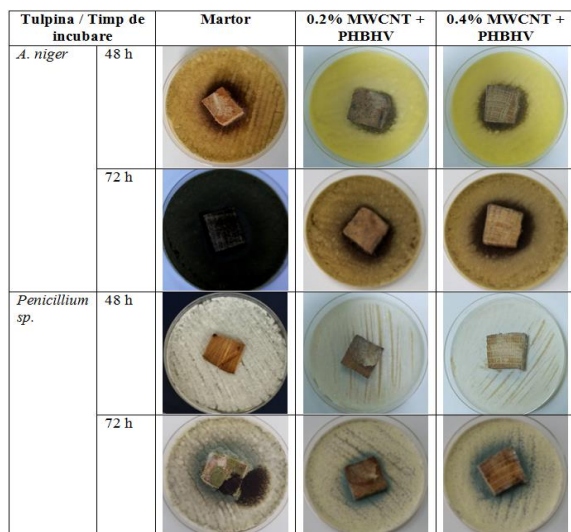


Figura 95. Imaginile obținute în urma testării activității antifungice pentru probele de lemn netratate și tratate cu soluția pe bază de MWCNT+PHBHV

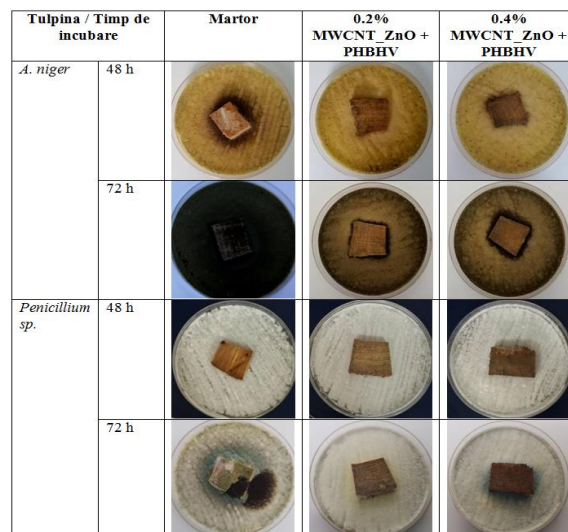


Figura 96. Imaginile obținute în urma testării activității antifungice pentru probele de lemn netratate și tratate cu soluția pe bază de MWCNT_ZnO+PHBHV

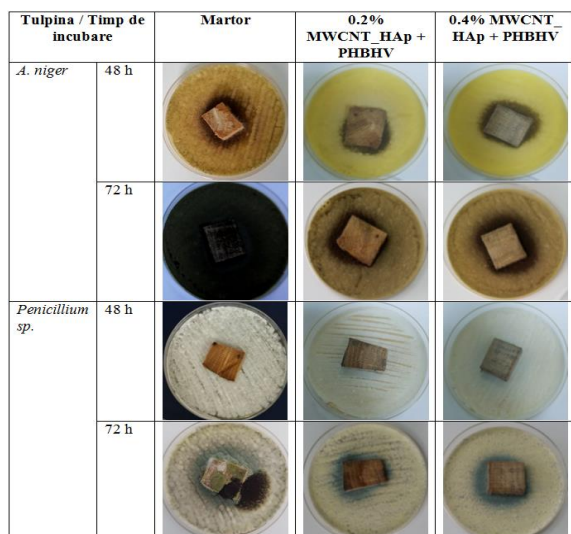


Figura 97. Imaginile obținute în urma testării activității antifungice pentru probele de lemn netratate și tratate cu soluția pe bază de MWCNT_HAp+PHBHV

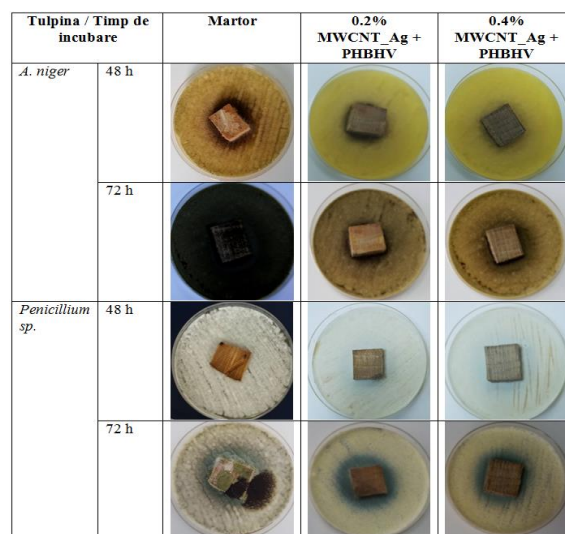


Figura 98. Imaginile obținute în urma testării activității antifungice pentru probele de lemn netratate și tratate cu soluția pe bază de MWCNT_Ag+PHBHV

10. Studiu de caz

10.1. Scurt istoric al Castelului de la Banloc

Comuna Banloc se găsește pe teritoriul României, în partea de Sud - Vest a țării și în partea de Sud a județului Timiș, la o depărtare de 50.3 km de municipiul Timișoara. Castelul Banloc este situat în centrul comunei Banloc și este inclus în categoria construcțiilor istorice (acesta este menționat în Lista de Monumente istorice ale județului Timiș, poziția 154, cod TM-II-a-A-06177.01, iar pe poziția 156 se afla parcul cu codul TM-II-a-A-06177.02.), având un plan în formă de „U”, cu ziduri groase (1.25 m) din cărămidă arsă [387-389]. Castelul Banloc a fost finalizat în anul 1759 și este, fără îndoială, cel mai important monument din zonă. Clădirea are saloane mari cu tavane boltite și avea 31 de încăperi cu diverse destinații, un pod și o pivniță foarte încăpătoare. Fațada principală este orientată spre Sud, în timp ce pe latura opusă (Nord) se regăsește o curte („curtea de onoare”) (Figura 120) [390]. Mărturii vechi sugerează că acest castel ar fi fost construit între anii 1552-1716 pentru a fi sediul pașei de la Timișoara, dar, cu certitudine se poate afirma că acesta a fost clădit pe temelii vechi în anul 1759 de către contele Lázár Karátsonyi. În anul 1935, îngropat de datorii, contele Karátsonyi-Keglevich Imre vinde domeniul Banloc, Reginei Elisabeta a Greciei, sora Regelui Carol al II-lea al României. În această perioadă domeniul cunoaște ultima perioadă de glorie, deoarece Regina Elisabeta renovează întregul complex [387, 391].



Figura 120. Castelul Banloc (drepturi de utilizare obținute de la Copyright Clearance Center's RightsLink) [392]

Pe acest domeniu au existat mai multe dependențe și clădiri, printre care și un grajd cu cinci boxe și o biserică romano-catolică. De asemenea, domeniul mai cuprindea păduri întinse, bogate în vânat, terenuri agricole, o orezărie, lacuri de pescuit, plantații de tutun, herghelii de cai lipițani, o moară și o fabrică de spirt [390].

Din punct de vedere arhitectural, configurația de amenajare a clădirii constă într-o încăpere dominantă în centrul clădirii. Pe părțile laterale ale fațadei principale se află două portaluri și dau acces în zonă pe ambele părți ale celor două aripi (forma 'U'). Castelul este o clădire impunătoare cu dimensiuni maxime în plan de 38.80 m × 24.20 m. Este format din: pivniță, parter, un etaj intermediar și un acoperiș masiv din lemn. În sălile principale sunt poziționate câte două odăi (stânga/dreapta), iar în aripile de est și de vest ale clădirii, sunt poziționate trei încăperi deservite de câte un coridor în fiecare aripă. Scările sunt situate în colțurile moarte, iar la capetele nordice ale coridoarelor sunt băile. Poate cea mai aparte caracteristică a castelului era dată, de cele două ferestre din pod de inspirație barocă, aflate în partea de Nord a castelului, dar care au fost modificate în perioada 1948-1989 prin transformarea lor în două deschideri pătrate. Acoperișul este solid și robust, cu o structură de susținere din lemn care reflectă tehnica de construcție din perioada habsburgică. Înălțimile interetajelor sunt de 4 m, și respectiv 5.70 m la primul și, respectiv, al doilea nivel. Accesul în castel se face prin două intrări: una principală, prin curtea de onoare și una de serviciu, vis-a-vis de clădirea bucătăriei [387, 392].

Tâmplăria este din stejar, executată simplu. Ferestrele și ușile au fierăria artistică din aramă din secolul al XIX-lea. Ferestrele sunt prevăzute cu două rânduri de giurgiuvele și cu obloane exterioare mobile. Lemnul de stejar este predominant în tot castelul, precum dulapurile încastrate în zid, casa scării principale, inclusiv mica garderobă de sub această scară, scările spre pivniță și coridoarele sunt prevăzute cu lambriuri în diferite stiluri. Scara secundară din camerele de serviciu este din fier, în formă de spirală, iar pereții băilor sunt prevăzuți cu plăci de faianță [394].

Cele două fațade (Nord și Sud) sunt diferite din punct de vedere arhitectural, fața de Nord (dinspre parc) prezentând mai multe elemente de decorațiuni: altoreliefurile (având tematică inspirată din mitologia greco-romană) sau ferestrele podului de formă barocă. De asemenea, există dovezi că pe fațada spre Sud a existat un unic ornament, un blazon din piatră al familiei Karátsonyi (acesta a fost păstrat și după ce castelul a devenit proprietatea Reginei Elisabeta, fiind dat jos după anul 1948). Pe lângă aceste detalii, se observă lampadarele din fier forjat având structura decorativă specifică anului 1793 (câte unul pe fiecare colț al curții). Un alt detaliu arhitectural este dat de intrările la demisolul clădirii. Acestea sunt executate în rezalit și creează o ruptură în planul fațadei. Porțile din lemn sunt prevăzute cu feronerie din secol XVIII. Porțile prezintă detalii deasupra lor, în zid, se poate observa câte un altorelief cu tematică diferită pentru fiecare intrare, în funcție de utilitatea pe care pivnița o primea. De exemplu, în cazul intrării în pivnița de vin era prezent un ciorchine de strugure pe care un putto (o reprezentare a unui copil

gol, heruvim sau cupidon în arta renascentist) îl dăruiește unui personaj feminin aflat în poziție așezată [395].

În acest capitol, atenția se îndreaptă spre castelul Banloc și anume înspre lemnul de stejar, care este predominant în tot castelul. Prin urmare, materialul lemnos preluat și ales pentru viitoarele studii a aparținut din componența unei uși de interior provenind de la castelul Banloc.

10.2. Alegerea tipului de consolidant și a metodei de tratare

În urma rezultatelor obținute pe piesele de lemn de stejar a fost selectată pentru tratarea pieselor provenind de la Castelul Banloc soluția de consolidare pe bază de MWCNT_ZnO+PHBHV, cu o concentrație a nanocompozitelor de 0.2%, aplicată prin pensulare.

10.3. Dimensionarea și condiționarea pieselor de lemn

Pentru a studia eficiența consolidantului selectat pe piese de lemn cu valoare de patrimoniu, am ales o piesă de lemn de stejar aparținând ramei geamului de pe o ușă de interior, din castelul de la Banloc (Figura 121). Astfel, piesa de lemn a fost atent curățată cu o pensulă, după care a fost dimensionată în piese de aproximativ 2.5 - 3 cm lungime, 2 - 2.2 cm lățime și 0.86 cm grosime. Pentru a putea fi folosită ulterior în viitoarele teste, piesele de lemn fără valoare de patrimoniu dimensionate au fost condiționate timp de o lună la o temperatură $T = 20 \pm 5$ °C și o umiditate atmosferică relativă $\phi = 55 \pm 5$ %.



Figura 121. Piesa de lemn de stejar provenind de la castelul de la Banloc folosită în testele ulterioare

10.4. Investigarea pieselor provenind de la castelul de la Banloc

✓ Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier

În Figura 122 sunt prezentate spectrele înregistrate atât pentru lemnul netratat, cât și pentru cel tratat cu soluția de consolidare aleasă, provenind de la castelul de la Banloc. Din spectrele obținute se pot observa benzile caracteristice lemnului prin prezența ligninei și a holocelulozei la 3300 cm^{-1} (specific vibrației de întindere OH), la 2914 cm^{-1} (vibrația de întindere C-H), la 1596, 1501, 1459, 1424 cm^{-1} (vibrațiile de deformare C-O), la 1321 cm^{-1} (gruparea C-H) și banda de la 1224 cm^{-1} corespunde vibrațiilor de întindere C = C în inelele

aromate. La 1723 cm^{-1} este prezentă banda caracteristică hemicelulozei (vibrația de întindere C=O), la 1369 cm^{-1} banda atribuită vibrației de deformare CH_2 , iar la 1030 cm^{-1} banda caracteristică vibrației de întindere C–O–C a alcoolului primar în celuloză și hemiceluloză. În cazul piesei de lemn tratată cu soluția de consolidare, se poate observa apariția unei benzi mult mai ascuțite la 1719 cm^{-1} , caracteristică grupării C=O din structura polimerului. De asemenea, se observă apariția grupării Zn-C la 974 cm^{-1} și Zn-O la 517 cm^{-1} .

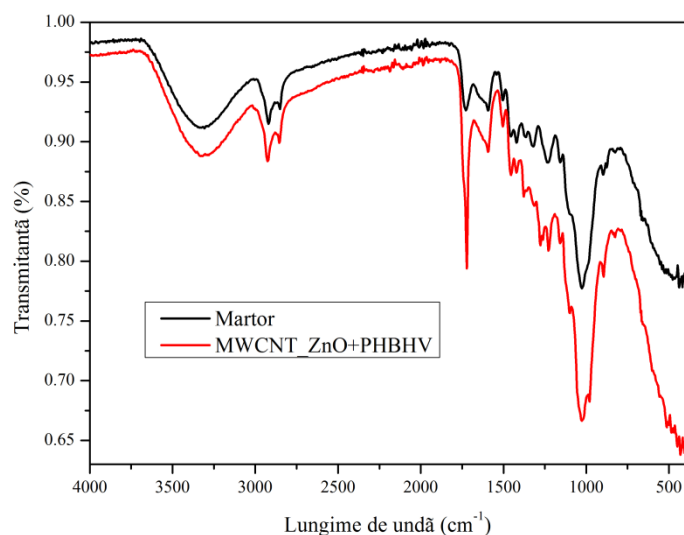


Figura 122. Spectrele FTIR pentru piesele de lemn provenind de la castelul de la Banloc, tratate și netratate

✓ Teste colorimetrice

Testele colorimetrice au fost realizate pentru a investiga dacă tratamentul ales modifică semnificativ culoarea naturală a lemnului bătrân. Piesa de lemn provenind de la castelul de la Banloc, are o vechime de peste 200 de ani, ceea ce înseamnă că materialul lemnos a fost supus degradării pentru un timp îndelungat, fără a beneficia de tratament de protecție. Un alt indiciu al degradării majore a piesei de lemn se referă la închiderea culorii naturale a acestuia. Din testele colorimetrice realizate pe piesa aparținând castelului de la Banloc se observă că luminozitatea (L_x) a scăzut semnificativ (comparativ cu lemnul de stejar fără valoare de patrimoniu, nesupus degradării în timp și condițiilor climatice severe, unde $L_x = 76.67$), ceea ce înseamnă o închidere majoră a culorii lemnului de stejar în timp (Tabel 21). După aplicarea tratamentului pe probele provenind de la castelul de la Banloc, se observă o valoare foarte scăzută a diferenței totale de culoare ($\Delta E_{x\text{ final}}$, calculat cu *Ecuția (2)*), ceea ce confirmă faptul că tratamentul utilizat este insesizabil pe suprafața lemnului. Acest lucru sustine faptul că, tratamentul selectat se poate folosi cu succes în cazul lemnelor degradate, nemodificându-le culoarea naturală. Un avantaj major al tratamentului pe bază de 0.2% MWCNT_ZnO+PHBHV este reprezentat de culoarea ușor închisă a acestuia, care se pierde pe suprafața unui material lemnos degradat în timp (o nuanță

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

mai închisă a culorii suprafeței fiind caracteristică acestor tipuri de lemne), ceea ce face ca tratamentul să fie insesizabil cu ochiul liber. De asemenea, valorile scăzute obținute comparativ cu martorul, în cazul celorlalți parametri (ΔL_x , Δa_x , Δb_x) confirmă faptul că tratamentul nu modifică culoarea lemnului vechi.

Tabel 21. Parametrii cromatici obținuți pentru lemnul netratat și tratat, aparținând castelului de la Banloc

Proba / Parametru	Martor	Lemn+MWCNT_ZnO+PHBHV
L_x	59.79	59.79
a_x	4.81	4.62
b_x	7.47	9.22
ΔL_x calculat față de martor	-	0
Δa_x calculat față de martor	-	-0.19
Δb_x calculat față de martor	-	1.74
ΔE_x calculat față de martor	-	1.7540

✓ Testul de absorbție a apei și umiditate

Aceste teste au fost realizate pentru a investiga dacă tratamentul selectat este capabil să împiedice absorbția apei în materialul lemnos vechi și deteriorat. Un material lemnos vechi prezintă dezavatajul că este uscat, ceea ce înseamnă că absoarbe cu ușurință umiditatea din mediul exterior, ducând astfel la o degradare mult mai rapidă a acestuia. Valoarea obținută pentru lemnul netratat, provenind de la castelul de la Banloc (Tabelul 22) la testul de absorbție a apei, confirmă acest lucru, lemnul netratat prezentând o absorbție mult mai mare. După aplicarea tratamentului, absorbția apei în materialul lemnos a scăzut semnificativ, ceea ce înseamnă că soluția de consolidare a intrat și acoperit golurile din materialul lemnos, creând astfel un strat protector uniform care a împiedicat pătrunderea apei în lemn. Acest lucru este valabil și în cazul absorbției de umiditate din mediul exterior, se observă că martorul a absorbit un procent de umiditate aproape dublu, comparativ cu proba tratată.

Tabel 22. Absorbția apei și umiditatea pentru lemnul netratat și tratat, aparținând castelului de la Banloc

Proba	Absorbția apei (%)	Umiditate (%)
Martor	64.7391	15.0980
MWCNT_ZnO+PHBHV	47.1569	8.3540

✓ Teste mecanice

Testele mecanice au fost realizate pentru a investiga dacă tratamentul ales are capacitatea de a îmbunătăți proprietățile mecanice ale materialului lemnos aflat într-o stare de degradare avansată. Din rezultatele obținute (Tabelul 24), se poate concluziona că, prezența soluției de

consolidare aplicată îmbunătățește semnificativ rezistența mecanică a materialului lemnos. Îmbunătățirea proprietăților mecanice se datorează în principal impregnării tratamentului aplicat în lemn pentru a consolida pereții celulelor din lemn și a umple golurile structurii materialului lemnos.

Tabel 24. Proprietățile mecanice ale lemnului netratat și tratat, aparținând castelului de la Banloc

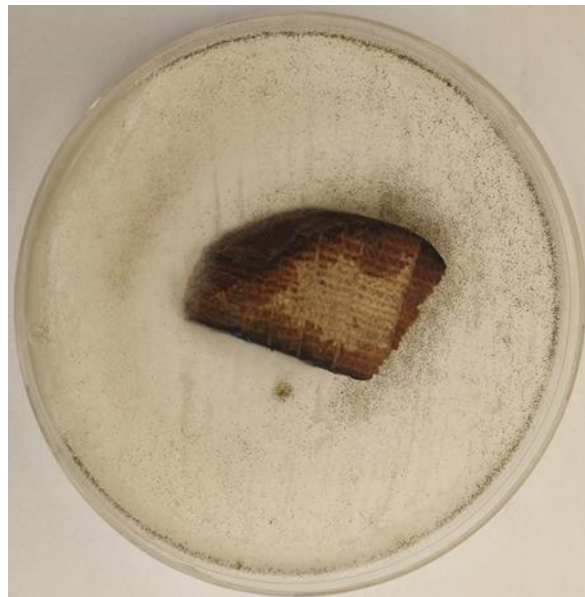
Proba	Număr de recul (Q)	Rezistența la compresiune (MPa)
Martor	30.3	11.8609
MWCNT_ZnO+PHBHV	32.3	13.0559

✓ Testarea activității antifungice

În Figura 125 sunt reprezentate creșterile fungice pe piesele de lemn provenind de la Castelul Banloc, la 72 de ore. Se observă că, filamentele fungice au crescut pe suprafața probelor, iar sporularea tulpinii de *Aspergillus niger* continuă în ritm rapid. În cazul probei tratate, la 72 de ore, se observă o creștere foarte lentă, sporularia tulpinii de *Aspergillus niger*, observându-se ușor.



(a)



(b)

Figura 125. Imaginile obținute în urma testării activității antifungice pentru proba de lemn netratată și tratată cu soluția pe bază de 0.2% MWCNT_ZnO+PHBHV la 72 de ore

11. Concluzii generale, contribuții originale, perspective și lista lucrărilor publicate

11.1. Concluzii generale

- ✓ În ultimii ani, nanomaterialele au fost aplicate cu succes în restaurarea și consolidarea bunurilor cu valoare culturală, cu scopul de a îmbunătăți tratamentele de consolidare uzuale destinate protecției materialelor lemnoase.
- ✓ Selectarea nanomaterialelor cu morfologie tubulară, de tipul nanotuburilor de carbon cu pereți mulpli ca materiale care asigură protecția și consolidarea materialelor lemnoase s-a bazat pe proprietățile superioare ale CNT-urilor, cum ar fi rezistența mecanică crescută, capacitatea ridicată de protecție la UV și activitate antimicrobiană și antifungică bună.
- ✓ Prin metodele investigate în această lucrare, s-a demonstrat că tratamentul selectat (0.2% MWCNT_ZnO+PHBHV) se pretează pentru consolidarea cu succes a materialelor de lemn de stejar tinere, cât și pentru materialele din lemn de stejar îmbătrânite și degradate.

11.2. Contribuții originale

Contribuțiile originale ale doctorandului se regăsesc în toate etapele de elaborare a cercetării și însumează următoarele aspecte importante:

- ✓ Efectuarea unui studiu de literatură riguros privind stadiul actual a nanomaterialelor și materialelor tubulare utilizate în prezent ca agenți de acoperire a diferitelor suprafețe, inclusiv a materialelor suport naturale aparținând patrimoniului cultural.
- ✓ Obținerea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli prin sinteza chimică. Această metodă prezintă avantajele că nanotuburile de carbon cu pereți multipli sunt sintetizate printr-o tehnică ieftină și simplă, care nu necesită utilizarea unui catalizator metalic sau temperaturi mari.
- ✓ Pentru eliminarea impurităților s-a realizat o etapă de purificare cu ajutorul unui amestec de acizi.
- ✓ Pe suprafața nanotuburilor cu pereți multipli obținute s-au atasat diferite nanoparticule, MWCNT_ZnO, MWCNT_HAp și MWCNT_Ag. Atașarea nanoparticulelor anorganice pe suprafața nanotuburilor s-a realizat *in situ* cu scopul de a obține noi nanomateriale cu proprietăți superioare, în comparație cu nanotuburile de carbon vrac.
- ✓ MWCNT-urile și MWCNT-urile decorate cu diferite nanoparticule s-au caracterizat prin următoarele tehnici de investigare: difracție de raze X, spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, spectroscopie Raman, microscopie electronică ambientală de baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie de energie, microscopia electronică de transmisie, microscopie de forță atomică, analiza Brunauer–Emmett–Teller și testarea activității antimicrobiene a nanosistemelor obținute (prin evaluarea calitativă a

activității antimicrobiene, stabilirea concentrației minime inhibitorie și analiza dezvoltării biofilmelor).

- ✓ Din analiza XRD a MWCNT-urilor sintetizate se observă cele două vârfuri de difracție caracteristice nanotuburilor de carbon, la 25.53° și la 42.86° .
- ✓ În urma atașării nanoparticulelor pe suprafața nanotuburilor se observă că nu se produc schimbări în structura nanotuburilor așa cum se poate observa din difractogramele XRD unde s-au observat structuri asemănătoare pentru MWCNT-uri și MWCNT-uri decorate.
- ✓ Majoritatea nanomaterialelor decorate prezintă o dimensiune a cristalitului mai mare, în comparație cu nanotuburile vrac. O ușoară scădere a mărimii cristalitului se observă în cazul MWCNT_ZnO, iar o posibilă explicație este datorită temperaturii mai ridicate din sinteză (la temperaturi mai ridicate sunt eliminate impuritățile sau gazele și atomii, ducând astfel la o reducere a cristalitului).
- ✓ Din spectroscopia Raman s-au observat defecte structurale în perețele de carbon cauzate prin formarea unei legături nanoparticule-nanotuburi datorită deplasării benzii D după decorare.
- ✓ Cu ajutorul analizelor morfologice și topografice s-a determinat dimensiunea nanotuburilor obținute (lungime ~ 600 nm și diametru cuprins între 9 și 40 nm) și a nanoparticulelor atașate pe suprafața nanotuburilor (cu diametre de aproximativ 6-35 nm – HAp, 11-52 nm – ZnO și 15-30 nm - Ag).
- ✓ Prin compoziția chimică (EDX) s-a confirmat prezența elementelor componente după decorare: calciu, fosfor, zinc și argint.
- ✓ O proprietate extrem de importantă a nanomaterialelor, utilă și necesară în majoritatea domeniilor este reprezentată de caracterul antimicrobian. S-a observat că, nanocompozitele obținute au prezentat activitate antimicrobiană pentru tulpinile investigate, iar cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul nanotuburilor cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de ZnO și a nanotuburilor cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de Ag.
- ✓ Formularea unor produse noi de consolidare pe bază de poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxiclauric), cu adaos de nanotuburi de carbon cu pereți multipli sau nanotuburi decorate cu nanoparticule.
- ✓ S-au obținut soluții de concentrații diferite 0.1 %, 0.2 % și respectiv 0.4 % de MWCNT și MWCNT decorate cu nanoparticule și disperse în PHBV.
- ✓ Alegerea tipului de material lemnos folosit în vederea evaluării eficienței produselor de consolidare, dimensionarea și condiționarea acestuia timp de o lună, la temperatură și umiditate controlată.

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

- ✓ Aplicarea soluțiilor de consolidare pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli (MWCNT+PHBHV) și nanotuburi decorate cu nanoparticule (MWCNT_ZnO+PHBHV, MWCNT_HAp+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV) pe piesele de lemn s-a efectuat prin 3 metode diferite: imersare, pensulare și sprayere.
- ✓ Piesele de lemn tratate cu soluțiile de consolidare obținute s-au caracterizat prin următoarele tehnici: retenția de consolidant, microscopie optică, FT-IR, WDXRF, teste colorimetrice, teste de absorbție a apei, teste de umiditate, unghi de contact, teste mecanice, examinarea comportamentului la îmbătrânire artificială (prin teste de îmbătrânire artificială prin expunere la radiații UV, teste de îmbătrânire artificială prin expunere la temperaturi înalte, teste de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate și teste de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de temperatură) și testarea activității antifungice.
- ✓ Retenția de consolidant și microscopia optică au confirmat că cea mai mare retenție de consolidant a fost obținută pentru probele tratate prin pensulare.
- ✓ Din analiza colorimetrică realizată pe piesele de lemn de stejar tratate cu soluțiile pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli și nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule, la diferite concentrații, aplicate prin 3 metode, s-a putut concluziona că soluțiile preparate nu influențează culoarea probelor, diferența totală de culoare raportată la martor (ΔE_x) prezentând valori sub 5.
- ✓ Pentru a evalua eficacitatea tratamentelor obținute s-a investigat atât capacitatea de absorbție a apei prin imersie totală, cât și capacitatea de absorbție a umidității probelor de lemn netratate și tratate care pot fi corelate cu gradul de deteriorare al materialului.
- ✓ Toate probele tratate au prezentat o reducere semnificativă a absorbției de apă, comparativ cu proba martor, ceea ce sugerează că tratamentele aplicate au fost capabile să împiedice pătrunderea apei în materialul lemnos.
- ✓ Probele tratate prin pensulare și sprayere au prezentat cele mai scăzute valori ale absorbției apei din mediu.
- ✓ Din punct de vedere mecanic, se poate observa că prezența soluțiilor obținute pe suprafața probelor îmbunătățește semnificativ rezistența mecanică a lemnului, iar cele mai bune rezultate au fost obținute pentru probele tratate cu soluțiile MWCNT_ZnO+PHBHV, MWCNT_HAp+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV, aplicate prin pensulare.
- ✓ Toate probele de lemn tratate cu soluțiile de consolidare obținute, indiferent de concentrația soluției, de tipul de nanocompozite folosite și de metoda de aplicare prezintă valori ale rezistenței la compresiune mai mari decât martorul.

- ✓ În scopul testării comportamentului la îmbătrânire accelerată datorată factorilor interni și externi din mediu, asupra probelor de lemn s-au efectuat proceduri de îmbătrânire artificială specifice: testul de îmbătrânire artificială prin expunere la radiații UV, testul de îmbătrânire artificială prin expunere la temperaturi înalte, și testul de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de temperatură.
- ✓ În urma testului de îmbătrânire artificială prin expunere la radiații UV s-a observat că probele tratate cu soluțiile pe bază de MWCNT_ZnO+PHBHV și MWCNT_HAp+PHBHV, prin pensulare și sprayere au menținut o valoare a $\Delta E_x < 5$, ceea ce confirmă faptul că prezența anumitor nanoparticule absorbante pe suprafața nanotuburilor previne degradarea ligninei sub acțiunea luminii UV.
- ✓ De asemenea, cele mai mici valori au fost obținute pentru probele tratate cu soluții cu concentrație mare de nanocompozit (0.2 și 0.4 %), iar proba martor a prezentat cea mai rapidă degradare.
- ✓ În urma testului de îmbătrânire artificială prin expunere la temperaturi înalte s-a observat că cele mai mici valori ale ΔE_x au fost obținute pentru probele tratate cu soluțiile MWCNT_ZnO+PHBHV, MWCNT_HAp+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV de concentrație 0.2 și respectiv 0.4 %.
- ✓ Cele mai scăzute valori ale ΔE_x , în urma testului de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de temperatură, au fost obținute pentru probele tratate cu MWCNT_ZnO+PHBHV, MWCNT_HAp+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV.
- ✓ Cu cât valoarea diferenței totale a culorilor este mai mare pentru lemnele tratate, cu atât degradarea materialului lemnos este mai mare și, în concluzie, agentul consolidant prezintă o capacitatea de protecție mai mică.
- ✓ Toate probele de lemn tratate cu soluțiile de consolidare obținute, indiferent de concentrația soluției, de tipul de nanocompozite folosite și de metoda de aplicare prezintă valori ale diferenței totale a culorilor mai mici decât martorul, ceea ce sugerează faptul că prezența soluțiilor pe suprafața materialelor lemnoase încetinește procesul de degradare.
- ✓ Caracterizarea și investigarea altor tipuri de lemne (lemn de fag și lemn de stejar) netratate și tratate cu soluțiile de consolidare selectate.
- ✓ Tratamentele cu cele mai bune rezultate au fost selectate pentru studierea ulterioară pe lemn de fag și lemn de stejar. Astfel, s-au selectat tratamentele MWCNT+PHBHV, MWCNT_ZnO+PHBHV și MWCNT_Ag+PHBHV, cu o concentrație a nanocompozitelor de 0.2%, aplicate pe suprafața materialului lemnos prin pensulare și sprayere.

- ✓ Stabilirea eficacității tratamentelor selectate, pe probele de lemn de fag și brad tratate a fost investigată prin retenția de consolidant, examinarea suprafeței (MO și cu ajutorului soft-ului ImageJ), compoziția chimică (FT-IR, WDXRF), teste colorimetrice, teste de absorbție a apei, teste de umiditate, unghi de contact, teste mecanice și teste de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate.
- ✓ Produsele de consolidare selectate pentru tratarea pieselor de lemn de fag și brad nu afectează în mod semnificativ parametrii de culoare ai materialelor lemnoase după tratament.
- ✓ Rezistența la compresiune a fost îmbunătățită după aplicarea tratamentelor, comparativ cu martorul.
- ✓ În cadrul studiului de caz, s-a realizat un scurt istoric al castelului Banloc.
- ✓ În urma rezultatelor obținute pe probele de lemn de stejar, brad și fag a fost selectată soluția de consolidare pe bază de MWCNT_ZnO+PHBHV, cu o concentrație a nanocompozitelor de 0.2%, care a fost aplicată prin pensulare pe probele prelevate de la castelul Banloc.
- ✓ Probele de la castelul Banloc și cele tratate cu soluția de consolidare selectată au fost investigate prin următoarele tehnici: retenția de consolidant, examinarea suprafeței (MO și cu ajutorului soft-ului ImageJ), compoziție chimică (FT-IR, WDXRF), teste colorimetrice, teste de absorbție a apei, teste de umiditate, unghi de contact, teste mecanice, teste de îmbătrânire artificială prin expunere la variații de umiditate și testarea activității antifungice.
- ✓ Produsul de consolidare utilizat pentru tratarea pieselor de la castelul Banloc nu afectează în mod semnificativ parametrii de culoare ai lemnurilor sever îmbătrânite după tratament.
- ✓ În urma studiilor efectuate atât pe piesele de lemn de stejar, fag și brad, cât și pe probele prelevate de la castelul Banloc, s-a demonstrat că tratamentul pe bază de 0.2% MWCNT_ZnO+PHBHV, aplicat prin pensulare se pretează pentru consolidarea cu succes atât a materialelor de lemn tinere, cât și a materialelor din lemn de stejar îmbătrânite și degradate.

11.3. Perspective de cercetare

- Testarea produselor de consolidare obținute și pe alte tipuri de materiale lemnoase (ex: plop, tei și molid) și pe alte tipuri de materiale suport (hârtie, pânză).
- Sinteza și caracterizarea morfo-structurală a unor nanomateriale pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de dioxid de titan, în vederea obținerii unor noi produse de consolidare prin dispersarea acestora în soluție pe bază de poli(3-

hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerianat). Aplicarea soluțiilor obținute pe materialul lemnos în vederea testării capacității de consolidare/restaurare.

- Sinteza și caracterizarea morfo-structurală a unor noi nanomateriale pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și argint; oxid de zinc și dioxid de titan; argint și oxid de titan; și dispersarea lor în soluție pe bază de poli(3-hidroxibutirat-co-3-hidroxivalerianat). Aplicarea soluțiilor obținute pe materialul lemnos în vederea testării capacității de consolidare/reastaurarea.

11.4. Lista lucrărilor publicate (octombrie 2019 – septembrie 2022)

✓ **În domeniul tezei:**

- Articole ISI publicate:
 - **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Constantin M., Stirbescu R.M., Gheboianu A.I. (2022). Wood Surface Modification with Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Nanomaterials*, 12(12):1990. (IF= 5.076)
 - **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R. (2020). Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview. *Materials*, 13(9): 2064. (FI=3.623)
 - **David, M.E.**, Ion R.-M., Andrei E.R., Grigorescu, R. M., Iancu L., Filipescu M.I. (2020) Superhydrophobic Coatings Based On Cellulose Acetate For Pinewood Preservation. *Journal of Science and Arts*, 1(50): 171-182.
 - Ion R.M., Bakirov B.A., Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Belushkin A.V., Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Gheboianu A.I., Stirbescu R.M., Teodorescu S., Iancu L., **David M.E.**, Grigorescu R.M. (2020). Non-Destructive and Micro-Invasive Techniques for Characterizing the Ancient Roman Mosaic Fragments. *Applied Science*, 10(11), 3781.
 - **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R., Somoghi R., Frone A.N., Atkinton I., Predoana L., Nicoara A.-I., Ion R.M. (2020). Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1-8. (FI= 1.869)
 - Iancu L., Ion R.M., Grigorescu R.M., **David M.E.**, Ghiurea M., Vasilievici G., Stirbescu R., Dulama, I.D. (2020). Double Substituted Carbonated Hydroxyapatite for Stone Consolidation. *Journal of Science and Arts*, 3(52), 713-730.
 - **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Holban A.M., Nicoara A.I., Alexandrescu E., Somoghi R., Ganciarov M., Vasilievici G., Gheboianu A.I. (2021). Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanoparticles with Antimicrobial Properties. *Nanomaterials*. 11(6):1415. (FI= 5.076)

- **David M. E.**, Ion R. M., Grigorescu R. M., Iancu L., Holban A. M., Iordache F., Nicoara A. I., Alexandrescu E., Somoghi R., Teodorescu S., Gheboianu A. I. (2022). Biocompatible and Antimicrobial Cellulose Acetate-Collagen Films Containing MWCNTs Decorated with TiO₂ Nanoparticles for Potential Biomedical Applications. *Nanomaterials*, 12(2), 239. (FI= 5.076)

- Articole non-ISI publicate:

- Ion R.M., Iancu L., **David M.E.**, Grigorescu R.M., Trica B., Somoghi R., Vasile S., Dulama I.D., Gheboianu A., Tincu S. (2020). Multi-Analytical Characterization of Corvins' Castle—Deserted Tower. *Construction Materials and Conservation Tests. Heritage*, 3(3), 941-964.

- **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R., Ion R.-M. Poly (3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation. (2021). *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 44(1), 34-39.

- Capitol de carte:

- M. Geba, R.M. Ion, L.Iancu, R.M. Grigorescu, **M.E. David**, Conservarea artefactelor pe suport papetar, in: *Conservarea si restaurarea cartilor, manuscriselor si documentelor. Ghid de bune practici*, Cap 4, pp. 205-341, Editura Palatul Culturii, Iași, 2021.

- Cereri de brevet:

- "Compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu" Ion Rodica Mariana, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona-Marina, **David Mădălina-Elena**, Ion Nelu - A2020-00300 / 29.05.2020.

- "Compoziție antifungică și antibacteriană pentru conservarea artefactelor de lemn și process de utilizare" **David Mădălina-Elena**, Ion Rodica-Mariana, Grigorescu Ramona Marina, Iancu Lorena, Călin Mariana, Ion Nelu – A2021-00140 / 29.03.2021.

- "Nanomaterial utilizat la consolidarea elementelor decorative ale cladirilor istorice de patrimoniu și procedeu de preparare și aplicare al acestuia" Ion Rodica Mariana, Radulescu Cristina, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona Marina, Gorghiu Laura Monica, Ion Nelu, **David Mădălina Elena**, Teodorescu Sofia – A2021-00531/07.09.2021.

- "Filme antimicrobiene din nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de dioxid de titan pentru protecția și regenerarea dermatologică" Ion Rodica Mariana, **David Mădălina Elena**, Gorghiu Laura Monica, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona Marina, Ion Nelu - A2021-00705/23.11.2021.

- Conferințe naționale/internaționale:
- Iancu L., Ion R. M., Grigorescu R. M., Ghioca P. N., **David M. E.**, Andrei R. E., Somoghi R. Surface Consolidation of Model Stone Samples with Carbonated Hydroxyapatite. PRIOCHEM, Ediția XV, 30 – 1 Noiembrie, 2019, București, România.
- Marina I., Ion R. M., **David M. E.**, Iancu L., Grigorescu R. M. Investigation of Chromatic Parameters of Some Samples from Constanta Casino. PRIOCHEM, Ediția XV, 30 – 1 Noiembrie, 2019, București, România.
- **David M. E.**, Ion R. M., Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Shomoghi R., Frone A.N., Stirbescu R.M. Chemical Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Functionalization with Carboxylated Groups, Simpozionul Internațional “Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă” PRIOCHEM – Ediția a XVI-a, 28–30 Octombrie 2020, București, România.
- **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Ion R. M. Poly(3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation, Conferință privind Știința și Ingineria Materialelor UgalMat 2020 – Ediția a IX-a, 8-9 Decembrie 2020, Galați, România.
- Iancu L., Ion R.M., Grigorescu R.M., Ghioca P.N., Spurcaci B., **David M.E.**, Andrei R.E., Ghiurea M., Stirbescu R.M., Bucurica A. Carbonated Hydroxyapatite Substituted with Magnesium for Stone Consolidation, Simpozionul Internațional “Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă” PRIOCHEM – Ediția a XVI-a, 28–30 Octombrie 2020, București, România.
- **David M.-E.**, Ion R.-M., Grigorescu R. M., Iancu L., Andrei E. R. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) based Inorganic Consolidate for Wood Protection in Cultural Heritage, International Conference on Archaeology, Cultural Heritage and History, March 30th, 2021, Alba Iulia, România.
- Paraschiv G.I., Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., **David M.E.** Archaeometric investigations of medieval stone cross 1656, International Conference on Archaeology, Cultural Heritage and History, March 30th 2021, Alba Iulia, România.
- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Antimicrobial and antifungal composition for wood artifacts preservation, and process of use, 25th International Exhibition of Inventics “INVENTICA 2021” Iași, România.
- **David M.-E.**, Ion R.M., Iancu L., Grigorescu R.M. Decorated multi-walled carbon nanotubes dispersed in PHBHV for wood preservation, Contemporary solutions for advanced

materials with high impact for society, CoSolMat, Octombrie 11th-15th 2021, București, România.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Iancu L., Grigorescu R.M., Holban A.M., Somoghi R., Nicoara A. I., Spurcaci B., Gheboianu A.I. Hybrid materials based on multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles with antimicrobial properties, The International Symposium “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” PRIOCHEM XVIIth Edition, October 27th -29th 2021, București, România.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru conservarea artefactelor de lemn, și procedeu de utilizare, Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT, 10-12 Noiembrie 2021, Galați, România.

• Premii:

- **David M.-E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Ion R. M. Poly(3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation, Conferință privind Știința și Ingineria Materialelor UgalMat 2020 – Ediția a IX-a, 8-9 Decembrie 2020, Galați, România - *Premiul întâi*.

- R. M. Ion, L. Iancu, R.-M. Grigorescu, **M.-E. David**, N. Ion, Compoziție de Hidroxiapatită Carbonată Co-Substituită cu Stronțiu și Zinc pentru Consolidarea Obiectivelor de Patrimoniu, Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, Cluj-Napoca, ediția a 28-a, România – Diploma de Excelență și Medalia de Aur.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. – Antimicrobial and antifungal composition for wood artifacts preservation, and process of use, Diploma of Excellence and Silver Medal, 25th International Exhibition of Inventics “INVENTICA 2021” Iași, România.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru conservarea artefactelor de lemn, și procedeu de utilizare, Medalia de aur, Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT, 10-12 Noiembrie 2021, Galați, România.

- Ion R.M., **David M.-E.**, Gorghiu L. M., Iancu L., Grigorescu R. M., Ion N. Antimicrobial films from multi-walled carbon nanotubes decorated with titanium dioxide nanoparticles for dermatological protection and regeneration, Medalia de aur, Salonul Internațional INVENTCOR, Ediția a II-a, 16-18 Decembrie 2021, Deva, România.

- Ion R.M., Radulescu Cristina, Iancu L., Grigorescu R. M., Gorghiu L. M., Ion N., **David M.-E.**, Teodorescu S. Nanomaterial used to strengthen the decorative elements of historical

buildings and its preparation and application process, Medalia de aur, Salonul Internațional INVENTCOR, Ediția a II-a, 16-18 Decembrie 2021, Deva, România.

Bibliografie selectivă

1. Papadopoulos, A.N., et al., Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A review. *Nanomaterials*, 2019. 9(4): p. 607.
3. Fernando, R.H., Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements. 2009, ACS Publications.
5. Papadopoulos, A.N. and H.R. Taghiyari, Innovative wood surface treatments based on nanotechnology. *Coatings*, 2019. 9(12): p. 866.
11. Evans, P., H. Matsunaga, and M. Kiguchi, Large-scale application of nanotechnology for wood protection. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(10): p. 577.
12. Borges, C.C., et al., NANOPARTICLES-BASED WOOD PRESERVATIVES: THE NEXT GENERATION OF WOOD PROTECTION? *CERNE*, 2018. 24(4): p. 397-407.
13. Teng, T.-J., et al., Conventional technology and nanotechnology in wood preservation: A review. *BioResources*, 2018. 13(4): p. 9220-9252.
15. Bugnicourt, E., Development of sub-micro structured Composites based on an Epoxy matrix and Pyrogenic silica. 2005, INSA Lyon.
16. Xie, J., et al. Tubular nanostructured materials for bioapplications. in *Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems 2009*. 2009. International Society for Optics and Photonics.
17. Ion, R.-M., et al., Wood preservation with gold hydroxyapatite system. *Heritage Science*, 2018. 6(1): p. 37.
18. Ion, R.-M., et al., Polymeric Micro-and Nanosystems for Wood Artifacts Preservation. *New Uses of Micro and Nanomaterials*, 2018: p. 73.
19. Dumitriu, I., R.-M. Ion, and R. Fierascu, *Arheometria materialelor suport*. 2011, Transversal.

20. Holban, A.M., A.M. Grumezescu, and E. Andronescu, Chapter 10 - Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces, in *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*, A.M. Grumezescu, Editor. 2016, William Andrew Publishing. p. 301-327.
21. Saleh, H.M. and M. Koller, Introductory Chapter: Carbon Nanotubes, in *Carbon Nanotubes*. 2019, IntechOpen.
22. Vidu, R., et al., Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in systems neuroscience*, 2014. 8: p. 91.
23. Yengejeh, S.I., S.A. Kazemi, and A. Öchsner, A primer on the geometry of carbon nanotubes and their modifications. 2015: Springer.
24. Scoville, C., et al., Carbon Nanotubes. Notes Lecture.
96. Shokrieh, M.M., A. Saeedi, and M. Chitsazzadeh, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2013. 3(1): p. 20.
97. Salvetat, J.-P., et al., Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 1999. 69(3): p. 255-260.
98. Yakobson, B.I. and P. Avouris, Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon nanotubes*. 2001, Springer. p. 287-327.
99. Kulik, A., et al., Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. 2007. p. 583-600.
110. Ray, B.C., R.K. Prusty, and D.K. Rathore, Fibrous polymeric composites: environmental degradation and damage. 2018: CRC Press.
192. Ion, R.-M., et al., Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples. *Coatings*, 2019. 9(4): p. 231.
278. Hrčka, R. and M. Babiak, Wood thermal properties. *Wood in Civil Engineering*, 2017: p. 25.
298. Winandy, J.E. and P.K. Lebow, Modeling strength loss in wood by chemical composition. Part I. An individual component model for southern pine. *Wood and Fiber Science*, 2001. 33(2): p. 239-254.
299. Ramage, M.H., et al., The wood from the trees: The use of timber in construction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. 68: p. 333-359.
307. Matandabuzo, M. and P.A. Ajibade, Synthesis and surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes with imidazolium and pyridinium-based ionic liquids: Thermal stability, dispersibility and hydrophobicity characteristics. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 268: p. 284-293.
310. Eman, A.M., et al., Synthesis and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated ZnO Nanocomposite.

335. Bekyarova, E., et al., Applications of carbon nanotubes in biotechnology and biomedicine. *Journal of biomedical nanotechnology*, 2005. 1(1): p. 3-17.
336. Iulianelli, G., M.B. Tavares, and L. Luettmeyer, Water absorption behavior and impact strength of PVC/wood flour composites. 2010.
338. Hasnain, M.S., et al., Stimuli-responsive carbon nanotubes for targeted drug delivery, in *Stimuli responsive polymeric nanocarriers for drug delivery applications*. 2019, Elsevier. p. 321-344.
342. ISO, E., 12571 Hygrothermal performance of building materials and products- Determination of hygroscopic sorption properties. Brussels: European Committee for Standardization, 2013.
347. Acosta-Humánez, F., O. Almanza, and C. Vargas-Hernández, Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x= 0.01-0.05$) samples. *Superficies y vacío*, 2014. 27(2): p. 43-48.
349. Kumar, R., et al., Functionalized Pd-decorated and aligned MWCNTs in polycarbonate as a selective membrane for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
350. Lin, W., et al., Assembling of carbon nanotube structures by chemical anchoring for packaging applications. 2008. 421-426.
351. Gholami, P., et al., Synthesis and characterization of ZnO-functionalized multiwall carbon nanotubes nanocomposite as NO_x gas sensor. *Research on Chemical Intermediates*, 2020. 46: p. 3911-3927.
352. Mohan, S., et al., Completely green synthesis of silver nanoparticle decorated MWCNT and its antibacterial and catalytic properties. *Pure and Applied Chemistry*, 2016. 88(1-2): p. 71-81.
356. Mohammad, M.R., D.S. Ahmed, and M.K. Mohammed, Synthesis of Ag-doped TiO_2 nanoparticles coated with carbon nanotubes by the sol-gel method and their antibacterial activities. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019. 90(3): p. 498-509.
374. Sharma, G., W. Wu, and E.N. Dalal, *Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia. Centre Français de la Couleur*, 2005. 30: p. 21-30.
376. Ab Ghani, M.H. and S. Ahmad, The comparison of water absorption analysis between counterrotating and corotating twin-screw extruders with different antioxidants content in wood plastic composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.

377. Mohan, A. and B. Renjanadevi, Effect of zinc oxide nanoparticles on mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol-A. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 2016. 5(6): p. 1000291.
378. Khan, M.A., et al., Preparation of PBS/PLLA/HAP Composites by the Solution Casting Method: Mechanical Properties and Biocompatibility. *Nanomaterials*, 2020. 10(9): p. 1778.
379. Iqbal, M., et al., Starch-Capped Silver Nanoparticles Impregnated into Propylamine-Substituted PVA Films with Improved Antibacterial and Mechanical Properties for Wound-Bandage Applications. *Polymers*, 2020. 12(9): p. 2112.
380. Rozilah, A., et al., The Effects of Silver Nanoparticles Compositions on the Mechanical, Physiochemical, Antibacterial, and Morphology Properties of Sugar Palm Starch Biocomposites for Antibacterial Coating. *Polymers*, 2020. 12(11): p. 2605.
382. Bianco, A., K. Kostarelos, and M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current opinion in chemical biology*, 2005. 9(6): p. 674-679.
387. Castelul Banloc, https://ro.wikipedia.org/wiki/Castelul_Banloc, accesat la data de 15 Noiembrie 2021.
388. Chieffo, N., et al., Seismic vulnerability assessment of a romanian historical masonry building under near-source earthquake. 2020.
389. Mosiu, A., et al., The Importance of Interconnection Between Different Disciplines in the Restoration Process. 2021, EasyChair.
390. Conacul de la Banloc, domeniul vechi de peste 200 de ani care a fost cumpărat cu o sumă imensă de principesa Elisabeta. Ce valori au dispărut de acolo în perioada comunistă, Press Alert.ro, <https://www.pressalert.ro/2017/01/conacul-de-la-banloc-domeniul-vechi-de-pest-200-de-ani-care-fost-cumparat-cu-o-suma-imensa-de-principesa-elisabeta-ce-valori-au-disparut-de-acolo-perioada-comunista-foto/>, mai multe detalii 27 Noiembrie 2021.
391. Covaci, R., *La Commune de Banloc—Étude de Géographie Historique*. 2010.
392. Chieffo, N., et al., The effect of ground motion vertical component on the seismic response of historical masonry buildings: The case study of the Banloc Castle in Romania. *Engineering Structures*, 2021. 249: p. 113346.
394. IUBITE CITITOR, <https://fdocumente.com/document/iubite-cititor-web-view-iubite-cititor-poate-eti-surprins-de-toate-afirmaile.html>, accesat la data de 27 Noiembrie 2021.
395. Castelul din Banloc, Primăria Banloc - județul Timiș, <https://www.primaria-banloc.ro/turism/informatii-turistice/castelul-din-banloc>, accesat la data de 27 Noiembrie 2021.

Mădălina Elena GRIGORE (DAVID)

**MINISTRY OF EDUCATION
“VALAHIA” UNIVERSITY OF TÂRGOVIȘTE
IOSUD – ENGINEERING SCIENCES DOCTORAL SCHOOL
FUNDAMENTAL DOMAIN ENGINEERING SCIENCES
DOMAIN MATERIALS ENGINEERING**

NANOMATERIALS WITH TUBULAR MORPHOLOGY FOR SURFACE PROTECTION

-PhD Thesis Summary-

PhD Supervisor: Prof. Univ. Dr. Chim. Rodica-Mariana Ion

PhD Student: Ing. Mădălina – Elena GRIGORE (căs. DAVID)

Târgoviște

2022

Content

PhD Thesis

	PhD thesis	Sum mary
I. Theoretical part	9	10
1. Introduction.....	10	10
1.1. Aim and objectives of the PhD thesis	12	11
1.2. Structure of the PhD thesis	13	12
2. Types of materials used in the conservation / restoration of cultural heritage pieces	16	14
2.1. Tubular materials	16	14
2.1.1. Carbon nanotubes	16	14
2.1.1.1. Synthesis methods of carbon nanotubes	18	
2.1.1.2. Carbon nanotubes purification	26	
2.1.1.3. Properties of carbon nanotubes	27	14
2.1.1.4. Applications of carbon nanotubes	31	
2.1.2. Metal oxide nanotubes	34	
2.1.2.1. Synthesis methods and properties	34	
2.1.2.2. Applications of metal oxide nanotubes	36	
2.1.3. Aluminosilicate nanotubes	37	
2.1.3.1. Synthesis methods and properties	37	
2.1.3.2. Applications of aluminosilicate nanotubes	38	
2.1.4. Nanowires	39	
2.1.4.1. Synthesis methods and properties	40	
2.1.4.2. Applications of nanowires	41	
2.1.5. Nanorods	42	
2.1.5.1. Synthesis methods and properties	43	
2.1.5.2. Applications of nanorods	44	
2.2. Nanomaterials	44	
2.2.1. Inorganic nanoparticles	44	
2.2.2. Physico-chemical and mechanical properties	45	
3. Natural support materials	54	
3.1. Wood materials	54	

3.2. Properties of wood	56	
3.3. Factors affecting wood integrity	61	
3.3.1. Biological attack	61	
3.4. Wood preservation / restoration treatments of wood material	63	
4. Conclusions	66	
II. Experimental part	68	15
5. Materials	69	
5.1. Used materials	69	
5.1.1. Main materials used	69	
5.1.2. Secondary materials used	70	
5.2. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes	70	15
5.2.1. Obtaining carbon nanotubes by chemical synthesis (MWCNTs)	70	15
5.2.2. Purification of MWCNTs	71	
5.3. Decoration of MWCNTs with inorganic nanomaterials	71	16
5.3.1. Decoration of MWCNTs with Nano-hydroxyapatite	73	17
5.3.2. Decoration of MWCNTs with Zinc Oxide nanoparticles	73	17
5.3.3. Decoration of MWCNTs with Silver nanoparticles	73	17
5.4. Consolidation solutions obtaining	74	17
5.5. Conclusions	75	
6. Experimental investigation techniques	76	18
6.1. Techniques for investigating the synthesized tubular nanomaterials and decorated tubular nanomaterials	76	18
6.1.1. X-ray diffraction (XRD)	76	18
6.1.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	76	18
6.1.3. Raman Spectroscopy.....	78	
6.1.4. Environmental Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (ESEM/EDX)	78	19
6.1.5. Transmission Electron Microscopy (TEM)	79	19
6.1.6. Atomic Force Microscopy (AFM)	80	
6.1.7. Brunauer–Emmett–Teller Analysis (BET)	81	
6.1.8. Antimicrobial activity testing	81	
6.1.8.1. Qualitative evaluation of antimicrobial activity	82	
6.1.8.2. Determination of the minimum inhibitory concentration (MIC) ...	82	
6.1.8.3. Biofilm development analysis	82	
6.2. Methods for characterizing wood samples treated with the obtained		19

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

solutions	83	
6.2.1. Consolidant retention	83	
6.2.2. Optical Microscopy (OM)	83	
6.2.3. Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (WDXRF)	84	
6.2.4. Colorimetric tests	84	20
6.2.5. Water absorption test	85	20
6.2.6. Humidity test	86	
6.2.7. Contact angle	86	
6.2.8. Mechanical tests	86	20
6.2.9. Accelerated aging behavior.....	87	21
6.2.9.1. Artificial aging test by exposure to UV radiation	87	
6.2.9.2. Artificial aging test by exposure to high temperatures.....	88	
6.2.9.3. Artificial aging test by exposure to humidity variations.....	88	21
6.2.9.4. Artificial aging test by exposure to temperature variations	89	
6.2.10. Antifungal activity testing	89	21
6.3. Conclusions	90	
7. Investigation of tubular materials from the class of multi-walled carbon nanotubes	91	21
7.1. Structural analysis	91	21
7.2. Compositional analysis	93	24
7.3. Morphological and topographic analysis	98	27
7.4. Surface analysis	102	
7.5. Antimicrobial activity testing	104	
7.5.1. Qualitative evaluation of antimicrobial activity	104	
7.5.2. Determination of the minimum inhibitory concentration (MIC) ...	105	
7.5.3. Biofilm development analysis	106	
7.6. Conclusions	108	
8. Type of investigated surface: oak wood	110	30
8.1. Sizing and conditioning of wood parts	110	31
8.2. Treatment of wood parts with consolidation solutions	110	31
8.3. Investigation of untreated and treated oak pieces	111	32
8.3.1. Investigation of consolidant retention	111	
8.3.2. Surface investigation	113	
8.3.3. Investigation of chemical composition	114	

8.3.4. Investigation of the capacity of the coating agents used	116	32
8.3.5. Investigating accelerated aging behavior	128	36
8.3.6. Antifungal activity testing	149	38
8.4. Conclusions	152	
9. Investigation of other types of wood surfaces	154	
9.1. Beech wood	154	
9.2. Pinewood	164	
9.3. Conclusions	173	
10. Case study	175	40
10.1. Short history of Banloc Castle	175	40
10.2. Choosing the type of consolidant and treatment method	177	42
10.3. Sizing and conditioning of wood parts	178	42
10.4. Investigating the pieces from Banloc Castle	179	43
10.5. Conclusions	186	
11. General conclusions, original contributions, perspectives and list of published papers	188	46
11.1. General conclusions	188	46
11.2. Original contributions	190	46
11.3. Research perspectives	193	51
11.4. List of published papers (October 2019 – September 2022)	194	51
Selective Bibliography	202	55

In the summary of the PhD thesis:

*** figures, tables, and references keep the numbering from the PhD Thesis.**

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, decorated carbon nanotubes, nanoparticles, XRD, FT-IR, Raman, TEM, SEM, AFM, antifungal activity, consolidation, wood, Banloc castle.

List of abbreviations:

CNTs – carbon nanotubes;

MWCNTs – multi-walled carbon nanotubes;

MWCNTs_ZnO - multi-walled carbon nanotubes decorated with zinc oxide nanoparticles;

MWCNTs_Ag - multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles;

MWCNTs_HAp - multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite nanoparticles;

MWCNTs_PHBHV – multi-walled carbon nanotubes dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution;

MWCNTs_ZnO - multi-walled carbon nanotubes decorated with zinc oxide nanoparticles dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution;

MWCNTs_Ag - multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution;

MWCNTs_HAp - multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite nanoparticles dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution;

FT-IR - Fourier transform infrared spectroscopy;

XRD - X-ray diffraction;

ESEM/EDX - Environmental Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (ESEM/EDX);

TEM - Transmission electron microscopy;

ΔE_x - total color difference reported to the control;

ΔL_x - difference in lightness;

Δa_x - chromatic deviation of the a coordinates;

Δb_x - chromatic deviation of the b coordinates;

Acknowledgements

The realization and elaboration of this doctoral thesis would have been impossible without the support, guidance and help of special people who, through their dedication and high professional training, contributed to my training as a researcher, inspiring me the values and confidence to move forward.

Mrs. Prof. Univ. Dr. Chem. Rodica-Mariana ION (scientific director),

Special thanks and chosen thanks for the unconditional support given throughout my doctoral studies, for the guidance and trust given, for the patience and understanding she showed throughout the entire doctoral internship, thus contributing to my personal and professional training.

Members of the commission: ***prof. Univ. Dr. Lavinia BURULEANU, Prof. Univ. Dr. Cornel MARIN, Prof. Univ. dr. Tanța SETNESCU and prof. univ. Dr. Gheorghe NECHIFOR,***

Special gratitude for the precious time given, the scientific advice given as well as for the permanent guidance during the elaboration of this PhD thesis.

Mrs. Dr. Eng. Ramona-Marina GRIGORESCU and Mrs. Dr. Eng. Lorena IANCU,

Deep gratitude, respect and chosen thanks for the help, support, advice and ideas offered throughout the doctoral internship, thus contributing to my professional training.

Special thanks to all the people from the Institute of Multidisciplinary Research for Science and Technology (ICSTM, Târgoviște) with whom I collaborated, including ***Mrs. prof. Univ. Dr. Eng. Cristiana RĂDULESCU, Mrs. Dr. Eng. Sofia TEODORESCU, Mrs. Dr. Eng. Raluca STIRBESCU and Mrs. Dr. Eng. Anca GHEBOIANU,*** for the professional support provided throughout my PhD internship.

Special thanks to ***prof. Dr. Alina Maria HOLBAN,*** from the Faculty of Biology, who helped me with the antimicrobial investigations of the nanomaterials presented in the thesis.

This doctoral thesis would not have been complete without the essential help of the *architect Alina MOȘIU*, from the Politehnica University of Timișoara, Faculty of Architecture, whom I would like to thank for the wood samples offered.

In particular, I would like to thank my husband, parents, and all my friends for their unconditional love, support, encouragement, and understanding throughout their doctoral studies.

Abstract

The aim of the PhD thesis was to synthesize tubular materials, by a simple method, chemical synthesis and their characterization and the characterization of decorated nanotubes with different types of nanoparticles used as consolidants for wood materials.

Multi-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes decorated with nanoparticles (ZnO, HAp and Ag) were characterized by the following analytical methods: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, environmental scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, Brunauer – Emmett – Teller analysis and investigation of antimicrobial activity.

The tubular materials obtained showed a narrow distribution of dimensions and diameters, and the nanoparticles attached to the surface of the nanotubes showed different dimensions (with diameters of approximately 6-35 nm - HAp, 11-52 nm - ZnO and 15-30 nm - Ag). Subsequently, the obtained nanotubes were dispersed in PHBHV solution to obtain a higher dispersion of nanomaterials.

The oak, fir and beech wood pieces were dimensioned, conditioned and treated by different methods with the consolidation solutions obtained, and the untreated and treated wood were then analyzed to study the effectiveness of the consolidating agents by different techniques: consolidant retention, optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, wavelength dispersive X-ray fluorescence, colorimetric tests, water absorption test, humidity test, contact angle, mechanical tests, accelerated aging behavior study and antifungal activity testing.

For all wood samples treated with decorated MWCNTs and MWCNTs, the water absorption in the wood material was significantly reduced and the hydrophobicity and compressive strength were improved compared to the control. Also, in the case of the treated samples, a significant slowing of the degradation was observed during the accelerated aging, which demonstrates the great capacity of protection of the obtained solutions.

Based on the obtained results on the treated wood, the substance with the highest consolidation capacity and the appropriate method of application were selected, and their effectiveness was tested on samples from Banloc Castle. It has thus been shown that the selected solution, applied by brushing treatment does not affect the color parameters and significantly improves the properties of degraded server woods.

I. Theoretical part

1. Introduction

In recent decades, nanomaterials have received special attention in the scientific literature because they can provide substantial improvements in the properties of the surfaces on which they are applied, even at low nanomaterials content.

Materials are called nanoscale when at least one of the outer dimensions is below 100 nm. The basic and unique feature of nanomaterials is that they have a high surface-to-volume ratio, which makes them a unique product [1].

Nanomaterials have been successfully applied as nano-coatings, a nanoscale layer on selected substrates to achieve a specific surface behavior. It is reported that the presence of these nanolayers on the surface of the selected substrate significantly improves the properties of the support material.

The term nano-coating refers to the thin, nanoscale layers that are applied to surfaces to create or enhance the functionality of a material, such as water and ice protection, antifouling and antibacterial properties, self-cleaning or heat or radiation protection [3].

Nano-oxides such as TiO_2 , ZnO or SiO_2 are widely reported in the literature as nano-coating agents that provide self-cleaning, UV protection or hydrophobicity properties. It has also been shown that the use of nanoparticles as treatments for wood surfaces impedes biological growth and even removes microorganisms from its surface due to their photocatalytic behavior [5].

In the case of wooden artifacts, studies evaluating the performance of Ag, ZnO , and TiO_2 NPs have been reported. Tests against termites, rot, mold, fungi and UV degradation have shown that these nanoparticles significantly improve the strength of wood and provide protection against degradation [11 - 13].

In recent years, researchers have tried to find new materials to improve the surface properties of various materials. Thus, tubular materials such as carbon nanotubes, TiO_2 nanotubes, ZnO nanotubes have attracted attention due to their excellent intrinsic properties that open new perspectives as their production processes become more efficient (production costs will decrease and their availability will increase) [15].

Tubular nanomaterials have hollow structures, as well as a high surface area to volume ratio, and in addition to their unique appearance and the chemical properties induced by their nanoscale dimensions, their inner voids and outer surfaces, make these materials ideal candidates for a range of applications in various fields [16].

Their unique appearance, open interior and large volume (related to the size of the tube) allow the inner surface to be accessible and thus different nanomaterials / agents can be attached inside the tubes.

An important area where nanomaterials are successfully applied is that of cultural heritage conservation applications. Preservation of cultural heritage is essential for humanity, in order to preserve both the history of mankind and the authenticity of artifacts / constructions. An artifact is any object created or modified by man, carrying historical value. In archeology, an artifact is an object recovered by archaeological methods, which may be of cultural interest.

These artifacts are constantly threatened by degradation factors. For example, wooden artefacts are constantly subjected to several serious degradation factors, such as biological or chemical degradation, which more or less affect the structural integrity and mechanical strength of these materials [17-19].

The implemented studies, which were the basis for the elaboration of this PhD thesis, focused on the synthesis and characterization of tubular nanomaterials, such as multi-walled carbon nanotubes, decorated with different nanoparticles, obtaining consolidation solutions by dispersing the nanomaterials obtained in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerianate) solution, the treatment of wood materials with these solutions and testing the samples treated by various investigative techniques in order to study the effectiveness of the consolidating agent. The solutions thus obtained can have potential applications in the field of conservation and restoration of wood materials with cultural and historical value.

In conclusion, the studied topic is a current research topic, having a major importance, both nationally and internationally. Deepening this research topic can generate new innovative solutions that respect the principles of restoration imposed by current reglementations.

1.1. Aim and objectives of the PhD thesis

The aim of the PhD thesis entitled “**Nanomaterials with tubular morphology for surface protection**” is to obtain consolidation solutions based on multi-walled carbon nanotubes decorated with nanoparticles and dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerianate) solution applied to wood samples in order to improve the durability of the wood material, without changing its natural color.

The main objectives behind this goal:

- Realising a literature study on the categories of nanomaterials and tubular materials used as surface coatings in the conservation / restoration of cultural heritage, natural wood-based support materials and treatments applied in order to improve the properties of the support materials;

- Selection of tubular materials used in the experimental study, obtaining these materials by chemical synthesis and exterior decoration of multi-walled carbon nanotubes with zinc oxide nanoparticles, hydroxyapatite and silver;
- Obtaining the consolidation solutions by dispersing nanocomposites based on multi-walled carbon nanotubes and decorated nanotubes in a 2% polymer solution;
- Nanocomposites characterization obtained by: X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, environmental scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (ESEM / EDX), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), Brunauer – Emmett – Teller analysis (BET) and testing of the antimicrobial activity of the nanosystems obtained, by qualitative evaluation of antimicrobial activity, establishment of the minimum inhibitory concentration and analysis of type of synthesized nanocomposite;
- Choosing the type of wood used to evaluate the efficiency of the applied consolidation products, sizing the parts without heritage value and conditioning them;
- Treatment of parts without heritage value with the obtained consolidation solutions by brushing, spraying and immersion;
- Characterization and investigation of untreated and treated wood samples with consolidation solutions by: consolidant retention, optical microscopy, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, colorimetric tests, water absorption test, humidity test, angle contact, mechanical tests, study of accelerated aging behavior and testing of antifungal activity;
- Selecting the type of consolidant and the applying method of the treatment with the best results;
- Carrying out a case study on samples from the Banloc castle, without heritage value: sizing, conditioning, treatment and investigation of the pieces;
- General conclusions, original contributions, perspectives and list of published papers.

1.2. Structure of PhD thesis

The PhD thesis entitled "**Nanomaterials with tubular morphology for surface protection**" is structured in two parts. The first part includes the theoretical part and is described in the first four chapters.

The theoretical part (chapters 1-4) includes the purpose, objectives and structure of the thesis, an extensive study of literature and conclusions. The literature review provides information on nanomaterials and tubular materials used so far as coatings for support materials,

their synthesis methods and properties, and their application as reinforcing agents for cultural heritage materials. This chapter also provides essential information on one of the most widely used types of supporting materials in the field of cultural heritage, namely wood materials, referring to the structure of the materials and the main factors affecting their integrity.

The second part of the PhD thesis includes the experimental part and is organized in seven chapters.

Chapter 5 describes the methods for obtaining multi-walled carbon nanotubes, exterior decoration of nanotubes with inorganic nanomaterials, and the obtaining of multi-walled carbon nanotube dispersed in 2% poly(3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerianate) solutions.

Chapter 6 deals with the characterization techniques used to investigate the obtained nanocomposites, including methods for investigating the antimicrobial activity of the nanocomposites (qualitative assessment of antimicrobial activity, minimum inhibitory concentration and analyzing the development of biofilms). This chapter also contains information on the methods used to characterize and investigate untreated wood materials and treated with the solutions obtained in Chapter 5.

Chapter 7 presents the experimental results and discussions on the production of tubular materials and tubular materials decorated with nanoparticles, the conclusions regarding the characteristics of the obtained nanocomposites, the decoration of nanotubes and the antimicrobial activity of the obtained nanocomposites.

Chapter 8 provides information on natural wood materials selected for investigation in this study. This chapter also deals with the treatment of support materials by various methods with the obtained solutions. This chapter also presents the experimental results and discussions regarding the testing of untreated and treated oak wood with the obtained solutions and the conclusions regarding the comparison of the effectiveness of the consolidation solutions obtained in Chapter 5.

In **Chapter 9**, a wide selection is made of both the types of reinforcement solutions, the concentration of the nanocomposite and the methods of treatment of wood parts, based on the results obtained in Chapter 8. Thus, the efficiency of the selected consolidation solutions (MWCNTs+PHBHV, MWCNTs_ZnO+PHBHV and MWCNTs_Ag+PHBHV), of 0.2% nanocomposite concentration, applied by brushing and spraying is investigated in this chapter on other types of wood materials (beech and fir). This chapter also contains the experimental results, discussions and conclusions regarding the effectiveness of the chosen consolidation solutions.

Chapter 10 deals with a case study on samples from Banloc Castle, starting from the choice of the consolidant solution with the best results and the sizing, conditioning and treatment

of wood. This chapter also contains the experimental results, discussions and conclusions regarding the effectiveness of the chosen consolidant.

Chapter 11 presents general conclusions, original contributions and future research perspectives related to this thesis and the list of papers published between October 2019 and September 2022. The references are included at the end of the thesis.

2. Types of materials used in the conservation / restoration of cultural heritage pieces

2.1. Tubular materials

Tubular materials have a unique appearance due to the hollow structures, as well as a high surface area-to-volume ratio. In addition to their unique appearance and the chemical properties induced by their nanoscale size, open interior and large volume (relative to tube size), these materials are ideal candidates for a number of applications in various fields [16]. Another major advantage of these tubular materials is that their unique appearance allows the inner / outer surface to be functionalized and decorated with various nanomaterials or agents.

2.1.1. Carbon nanotubes

Carbon nanotubes are large cylindrical molecules consisting of a hexagonal arrangement of hybridized carbon atoms, which can be formed by rolling a single sheet of graphene (SWCNTs - Figure 1 a) or by rolling several sheets of graphene bound by non-covalent forces, van der Waals, which acts between the carbon atoms of different walls (MWCNTs - Figure 1 b). Usually, these nanotubes are covered at both ends with a arrangement of carbon networks, called fullerenes [20-24].

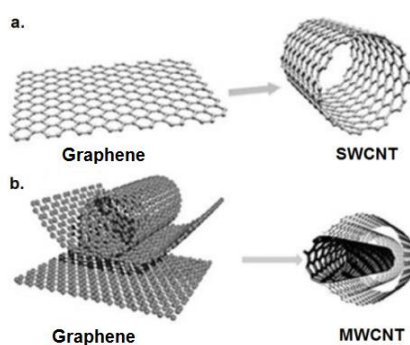


Figure 1. Graphene and carbon nanotubes as structures (a - SWCNT and b - MWCNT) [23].

2.1.1.3. Properties of carbon nanotubes

Mechanical and elastic properties:

The carbon atoms of a single graphene sheet form a flat honeycomb grid, in which each atom is connected by a strong chemical bond. These strong bonds make CNTs have a high strength, but this property is also closely related to the distribution and types of defects of CNTs,

which can also influence other properties of nanotubes (eg. electrical and thermal conductivity). CNTs are more rigid than steel and are very resistant to the application of physical forces [97, 98]. MWCNTs have been reported to have an average tensile strength of 14.2 ± 0.8 GPa [99] and a modulus of elasticity of 1.28 TPa [96]. These properties differ depending on the method of obtaining the nanotubes, respectively the temperature at which the CNTs are synthesized.

Therefore, the extreme mechanical strength of CNTs makes them the best known material to date, as they have great potential for applications requiring materials with high mechanical strength.

Hydrophobicity:

It has been shown that the presence of these nanotubes in the polymer matrix can lead to significant decreases in the water absorption capacity of the polymer matrix, due to the non-polar hydrophobic structure of CNTs. Of course, the hydrophobicity of CNTs depends on many factors, such as the synthesis method or the number of CNTs walls [110].

II. Experimental part

5.2. Synthesis of multi-walled carbon nanotubes

The following describes the synthesis method of multi-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes decorated with different nanoparticles, in order to obtain nanomaterials with high-performance properties, which can be used as reinforcing agents for wooden base materials.

5.2.1. Obtaining carbon nanotubes by chemical synthesis (MWCNTs)

A fine graphite powder (approximately 50 μm), nitric acid, sulfuric acid and potassium chlorate were used to obtain the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The reaction parameters for obtaining MWCNTs by chemical synthesis were set based on the paper published by Matandabuzo M. and Ajibade P. [307], and the synthesis steps are shown in Figure 18. Subsequently, the purification of nanomaterials obtained by a mixture of acids (H_2SO_4 and HNO_3 , 3: 1 ratio) was performed.

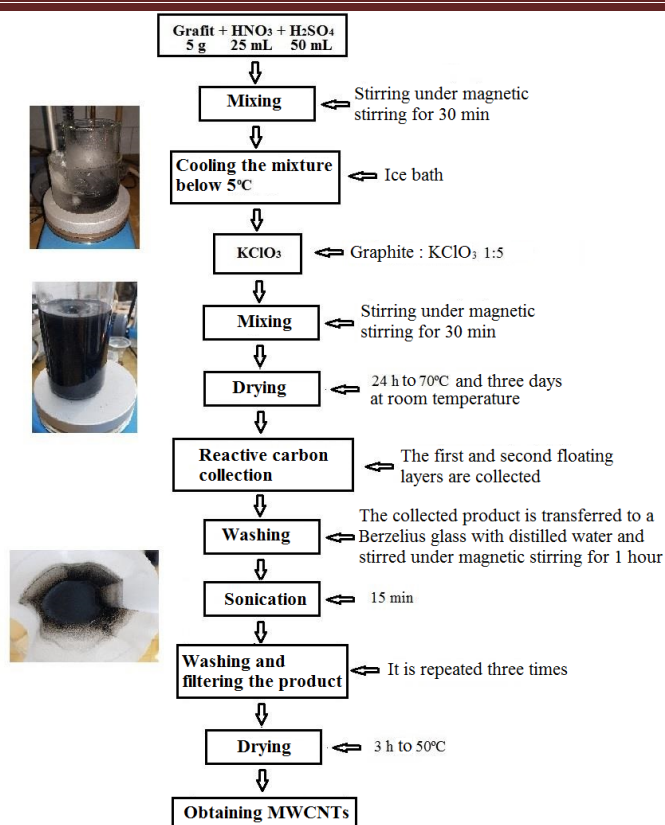


Figure 18. Steps for MWCNTs obtaining

5.3. Decoration of MWCNTs with inorganic nanomaterials

The decoration of carbon nanotubes consists in the attachment of organic or inorganic nanomaterials on their tubular surface. By decorating nanotubes, superior physicochemical properties are obtained, compared to bulk carbon nanotubes. Various approaches to carbon nanotube modification are currently being reported. These approaches are classified into four main groups: covalent functionalization, non-covalent functionalization, exterior decoration with inorganic materials, and endohedral filling (Figure 19) [278].

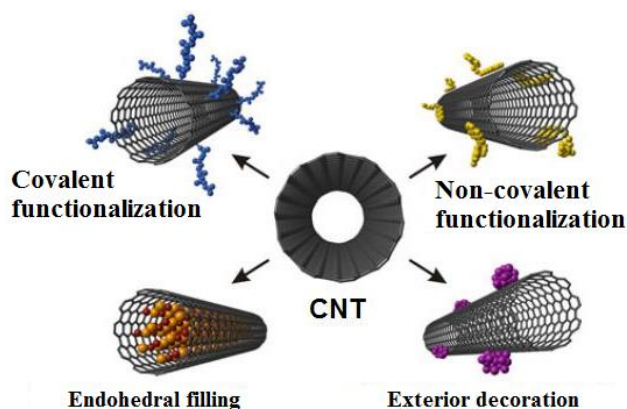


Figure 19. Schematic representation of different approaches for carbon nanotube modification [278]

5.3.1. Decoration of MWCNTs with Nano-hydroxyapatite

MWCNTs obtained after the purification step (5 wt%) were added to an aqueous solution of calcium precursor ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), so that the oxygen-containing functional group (O) to attract calcium ions (Ca^{2+}) to form a new bond (CaO). The mixture was dispersed by ultrasound to form a homogeneous solution. Then, an aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) was slowly dropped into the first solution with stirring for 1 hour at 45°C to generate a precipitate. As Ca^{2+} accumulates, the surface of MWCNTs becomes positively charged and combines with negatively charged phosphate ions to form calcium phosphate. Subsequently, the pH of the solution was adjusted to 10 by adding ammonium hydroxide (NH_4OH). The resulting mixture was left at room temperature for 24 hours, after which the mixture was washed with distilled water several times, dried at 80°C and finally calcined at 200°C for 2 hours, in order to obtain hydroxyapatite decorated MWCNTs (MWCNT_HAp).

5.3.2. Decoration of MWCNTs with Zinc Oxide nanoparticles

MWCNTs obtained after the purification step (5 wt%) were added to an aqueous solution of zinc nitrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 5 wt%), and the resulting solution was sonicated for 2 hours. Subsequently, 0.5 g of citric acid and 5 mL of ethylene glycol solution were added, and the mixture was stirred for another 2 hours at room temperature. NH_4OH was then dripped into the solution until a pH of 7 was reached, and the temperature was raised to 80°C for 8 hours. The result was calcined at 300°C for 3 hours to obtain MWCNTs decorated with zinc oxide nanoparticles (MWCNT_ZnO). (Method adapted from [310]).

5.3.3. Decoration of MWCNTs with Silver nanoparticles

Silver nitrate (AgNO_3) (5 wt%) was mixed for 10 minutes (in the dark) with 20 mL of N, N-dimethylformamide (DMF), and the resulting mixture was added dropwise to a solution of MWCNTs (5 wt%) dispersed in 10 mL of distilled water. The resulting solution was sonicated for 1 hour at room temperature in the dark. Subsequently, a solution of 25 mL sodium borohydride (NaBH_4) was added dropwise to the solution obtained above in an ice bath. The resulting solution was left without stirring for 1 hour (for the Ag deposition) and then the final product was separated by centrifugation, washed with distilled water several times and dried at 80°C for 8 hours.

5.4. Consolidation solutions obtaining

Initially, a polymeric solution was obtained by dissolving 1.6 g of PHBHV in 70 mL of chloroform using a reflux installation at 60°C for 6 hours. Subsequently, a solution of MWCNTs

and 10 mL of chloroform, obtained by sonication for 1 h at room temperature, was added over the initially polymeric solution. The resulting mixture was sonicated for 30 minutes at room temperature (according to Figure 20).

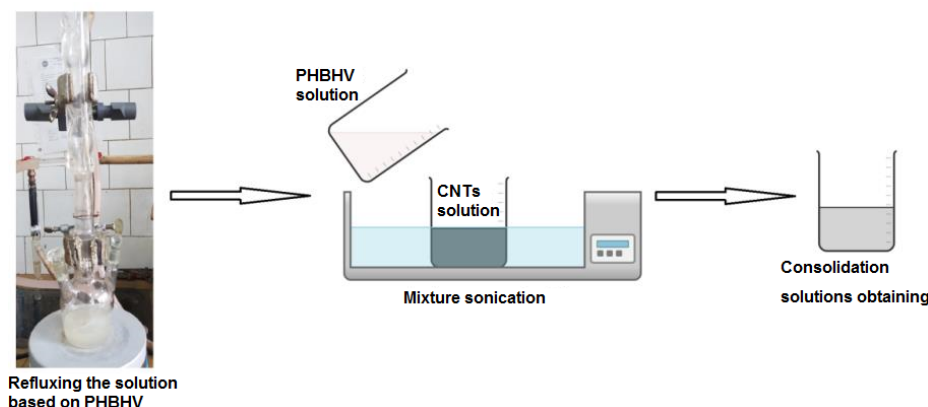


Figure 20. Consolidation solutions obtaining

6. Experimental investigation techniques

6.1. Techniques for investigating the synthesized tubular nanomaterials and decorated tubular nanomaterials

The structure, size and morphology of nanomaterials based on multi-walled carbon nanotubes obtained in this doctoral thesis were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM) and environmental scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (ESEM / EDX).

6.1.1. X-ray diffraction (XRD)

The investigation of the crystallinity of the obtained materials was performed by X-ray diffraction technique, using a Rigaku Ultima IV model diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) with a Cu K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). In this experiment, the acceleration voltage of the generator radiation was set to 40 kV and the emission current to 200 mA. Diffractograms were recorded in parallel beam geometry, $2\theta = 5^\circ$ to 100° , at a scan rate of $4^\circ/\text{min}$.

6.1.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

The IR spectra were obtained by using a GX type FT-IR spectrometer (manufacturer Perkin Elmer, Waltham, USA), which allows measurements in the range of $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$. The recording of the spectrum collection was performed in the total attenuation reflection mode, at a resolution of 4 cm^{-1} , by accumulation and mediation of 32 spectra.

6.1.4. Environmental scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (ESEM/EDX)

In this paper, ESEM / EDX analysis was performed using an FEI-Quanta 200 microscope coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (ESEM-FEI Quanta 200, Eindhoven, The Netherlands) in order to investigate the morphology of the resulting nanomaterials. ESEM images were obtained in low vacuum, without covering the samples.

6.1.5. Transmission electron microscopy (TEM)

In order to obtain transmission electron microscopy images, a G2 F20 TWIN Cryo-TEM (Philips, The Netherlands) with an acceleration voltage of 200 keV was used. The samples were dispersed in ethanol and sonicated for one hour. A drop of the sample was placed on a copper grid and allowed to dry at room temperature.

6.2. Methods for characterizing wood samples treated with the obtained solutions

Wood pieces conditioned and treated with different types of solutions based on tubular nanomaterials are characterized by the following techniques: consolidant retention, optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy, colorimetric tests, water absorption test, humidity test, contact angle, mechanical tests, study the accelerated aging behavior and antifungal activity tests.

6.2.4. Colorimetric tests

Chromatic parameters were investigated to determine if the applied treatment affected the natural color of the wood. Thus, a CR-410 colorimeter (Konica Minolta, Tokyo, Japan) set in the CIE L * a * b * system (CIE 1986) was used. Three determinations were performed for each untreated sample, and subsequently, after applying the treatment on the wooden support, sets of three determinations were performed for each treated sample. The arithmetic mean was calculated for each sample. The total color difference ($\Delta E_{x\text{final}}$) was calculated according to ASTM 2244 [335] by using Equation (2):

$$\Delta E_{x\text{ final}} = (\Delta L_x^2 + \Delta a_x^2 + \Delta b_x^2)^{1/2} \quad (2)$$

unde: ΔL_x este diferența de luminozitate, și se calculează cu formula: $\Delta L_x = L_{\text{probă tratată}} - L_{\text{probă netratată}}$, iar $+\Delta L_x$ = luminos și $-\Delta L_x$ = închis; Δa_x este deviația cromatică a coordonatelor a^* : culoare roșu (cu valori pozitive ale a^* , +60) și verde (cu valori negative ale a^* , -60), și se calculează cu formula: $\Delta a_x = a_{\text{probă tratată}} - a_{\text{probă netratată}}$; iar Δb_x este deviația cromatică a coordonatelor b^* : culoare galben (cu valori pozitive ale b^* , +60) și albastru (cu valori negative ale b^* , -60), și se calculează cu formula: $\Delta b_x = b_{\text{probă tratată}} - b_{\text{probă netratată}}$.

where: ΔL_x is the difference in lightness, and is calculated by the formula: $\Delta L_x = L_{treated\ sample} - L_{untreated\ sample}$, and $+\Delta L_x$ = light and $-\Delta L_x$ = dark; Δa_x is the chromatic deviation of the coordinates a^* : red (with positive values of a^* , +60) and green (with negative values of a^* , -60), and is calculated with the formula: $\Delta a_x = a_{treated\ sample} - a_{untreated\ sample}$; and Δb_x is the chromatic deviation of the b^* coordinates: yellow (with positive values of b^* , +60) and blue (with negative values of b^* , -60), and is calculated with the formula: $\Delta b_x = b_{treated\ sample} - b_{untreated\ sample}$.

Depending on the degree of color change of the wood after the application of the treatment, the following classes of chromatic stability of the material are specified: the material has a moderate stability with the absolute value of $\Delta b_x \leq 3$; the material is moderately chromatically stable if $\Delta b_x > 3$ and $\Delta b_x \leq 8$; the material is chromatically unstable $\Delta b_x > 8$.

6.2.5. Water absorption test

The incorporation of inorganic particles into polymers is a common practice to improve the water absorption of wood, respectively to make its surface hydrophobic. This method creates a hydrophobic surface to prevent water from entering the wood. The water absorption test (AA) was performed to determine the degree of absorption for the investigated wood samples [336]. This parameter is closely related to the degree of damage of the artifacts, respectively to the effectiveness of the conservation treatments. AA was calculated using *Equation (3)*.

$$AA = \frac{w_2 - w_1}{w_1} * 100 \quad (3)$$

6.2.8. Mechanical tests

The incorporation of inorganic particles into polymers is a common practice to improve the mechanical properties of wood. Through this approach, the rigidity and hardness of inorganic nanoparticles is combined with the processability of the polymer. Measurements of mechanical strength expressed by the rebound number for untreated and treated samples were recorded with a Silver Schmidt Proceq hammer, type L, with an impact energy of 0.735 Nm, according to ASTM C805 [338]. The resistance range of the Silver Schmidt hammer is from 10 to 100 N / mm². Ten measurements were performed for each sample, and the hammer was positioned at 90° per sample. The value of the rebound number was calculated as the arithmetic mean, to find a relationship between the surface hardness and the compressive strength, with an acceptable error.

The compressive strength, expressed in MPa, was calculated using *Equation (5)*:

$$Compressive\ strength = 2.77 * e^{0.048 * Q} \quad (5)$$

where: 2.77- represents the constant of the device and Q- rebound number.

6.2.9. Accelerated aging behavior

6.2.9.3. Artificial aging test by exposure to humidity variations

Wood is a hygroscopic material, therefore it absorbs and desorbs moisture from the environment due to the hydroxyl groups in the cell walls. Dimensional stability of wood and durability under real conditions was investigated by hysteresis, according to ISO 12571: 2013 [342], using a KK 115 Smart PRO climate chamber. The samples were weighed after each cycle and the moisture content was calculated with *Equation (6)*:

$$CU_x = \frac{m_{Ux} - m_{iU}}{m_{iU}} * 100 \quad (6)$$

where: CU_x - moisture content, in [%]; m_{Ux} - the mass of the sample at humidity x , in [g], and m_{iU} - the mass of the sample at the initial environmental conditions, in [g].

The kinetics of the sorption / desorption processes for each wood sample per unit area depending on the specific value of moisture is expressed in the sorption / desorption curve.

6.2.10. Antifungal activity testing

Untreated and treated wood samples were embedded in culture medium specifically for the growth and isolation of fungi (*Aspergillus niger* and *Penicillium* sp, *in vitro*), individually per sample. Solid Sabouraud medium was used as a culture medium for growing and isolating fungi from wood materials: peptones - 10; glucose - 40; agar - 15 (g / L). Petri dishes with sterile Sabouraud medium were seeded in cloth with a sterile swab. The treated wood sample was placed in the center of the Petri dish, and a blank (untreated wood) was tested in parallel. Petri dishes were incubated for up to 5 days at 28 °C. During this time, the plaques were observed and photographed, visually assessing the absence or presence of growth of the *Aspergillus niger* strain, respectively *Penicillium* sp. on the surface of wooden samples.

7. Investigation of tubular materials from the class of multi-walled carbon nanotubes

7.1. Structural analysis

- X-ray diffraction (XRD)

Figure 28 shows the XRD spectrum of the synthesized MWCNTs, which reveals the presence of two diffraction peaks at 25.53° ($d = 0.35$ nm, slightly increased value, as the distance increases with the oxidation level) and at 42.86° ($d = 0.21$ nm). These are attributed to the hexagonal graphite structures (002) and (010), respectively, corresponding to the distance between the layers of the nanotubes. Also, the peak at 8.33° (characteristic to 001, $d = 0.82$ nm) corresponds to the graphene oxide model. The obtained peaks show that the carbon nanotubes

have multiple walls and that there is an oxidized outer layer ($d = 0.82$ nm) and a non-oxidized inner layer ($d = 0.35$).

These peaks are in accordance with the standard ICDD sheet corresponding to graphite carbon (ICDD 01-071-4630). In order to calculate the size of the crystallite (D) Scherrer equation was used (*Equation 7*), the peak at 25.53° was chosen because it is characteristic of carbon nanotubes. The crystallite size calculated for the peak (002) was $20.18 \text{ \AA}$ (Table 7).

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (7)$$

where, λ is the wavelength of the X-rays, β is the full width at half maximum, θ is the Bragg angle (radians) and K is the Scherrer constant (0.90).

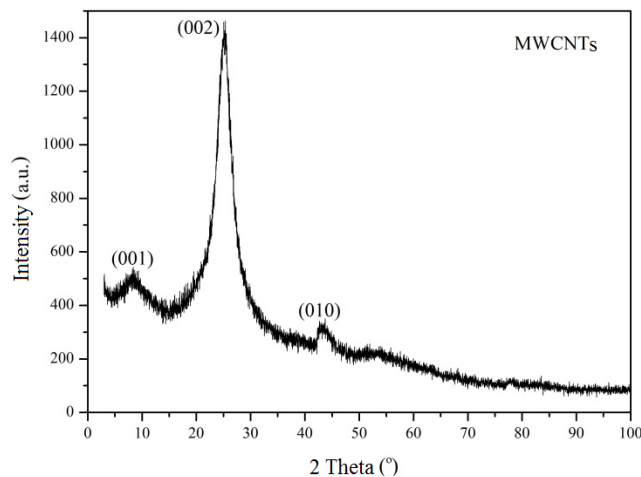


Figure 28. XRD spectrum for MWCNTs obtained by chemical synthesis

The XRD spectrum of MWCNTs_HAp confirms the presence of crystalline phases of HAp, which are in accordance with the standard ICDD sheet of hydroxyapatite (ICDD 01-074-0566). The main Miller indices (hkl) for nanometric HAp: (110), (002), (211), (212), (222) and (213) are shown in Figure 29. The appearance of these new peaks confirms the presence of HAp, in according to literature data [192]. The addition of HAp affected the morphology of the nanocomposites by increasing the size of the crystallite (Table 7), confirming its correct incorporation. The characteristic peaks of MWCNTs can also be observed, confirming that HAp did not completely cover their surface.

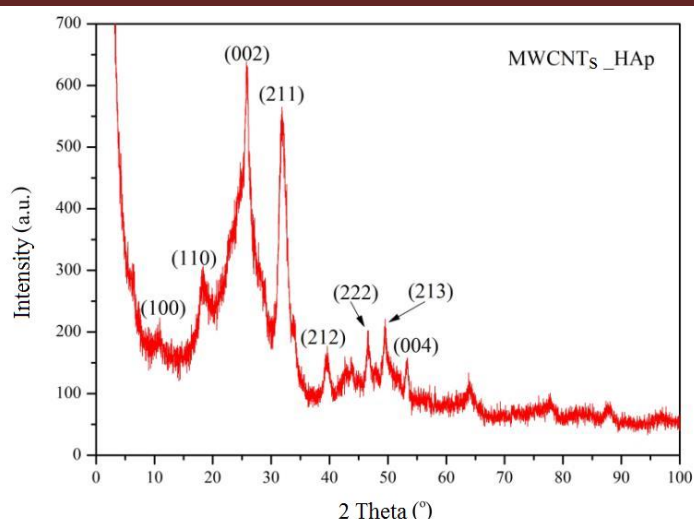


Figure 29. XRD spectrum of MWCNTs decorated with Hap

The XRD spectrum of MWCNTs_ZnO nanocomposites reveal the presence of diffraction peaks corresponding to the nanotube structure (25.53° and 42.86°). The diffraction peaks characteristic of ZnO nanostructure were observed at 48.59° and 71.67° , corresponding to the crystalline planes (102) and (201) of ZnO (Figure 30). In the case of MWCNTs_Ag, the sharp diffraction peaks confirm the presence of Ag (34.12 , 38.13 , 44.21 , 64.37 and 77.54°) (Figure 31).

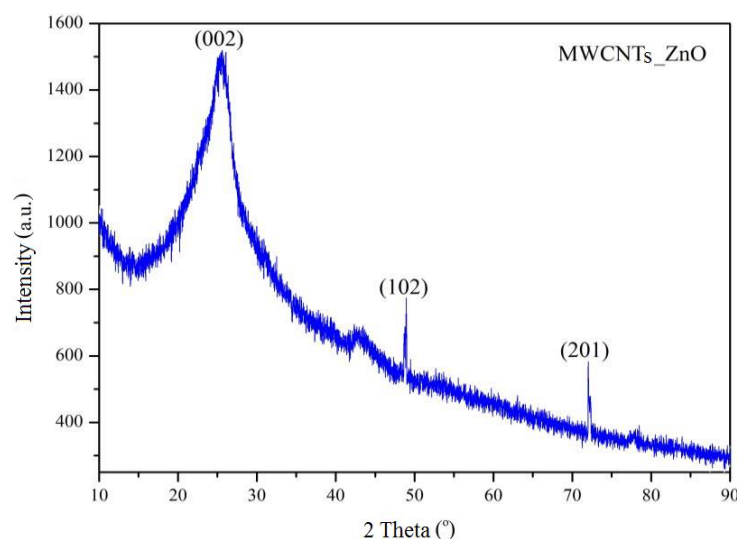


Figure 30. XRD spectrum of MWCNTs decorated with ZnO

XRD analysis confirmed the purity of the phases of the synthesized nanocomposites because no additional phases were identified.

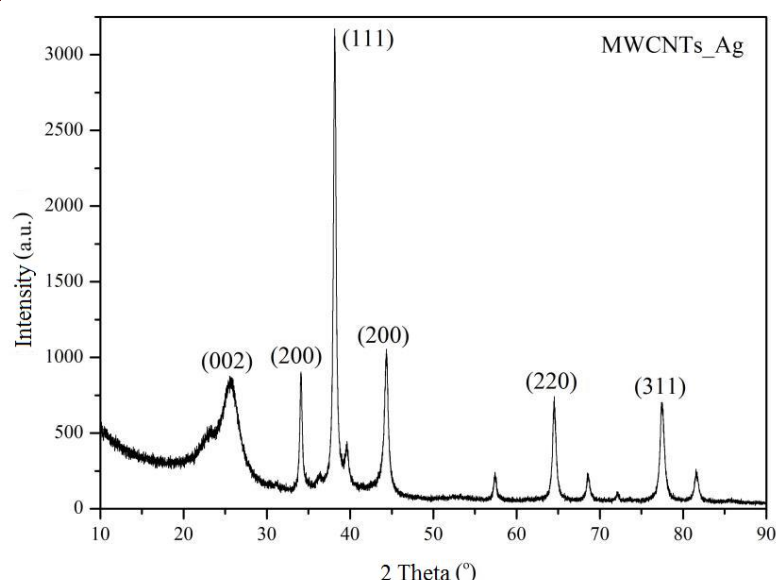


Figure 31. XRD spectrum of MWCNTs decorated with Ag

In the case of MWCNTs_HAp and MWCNTs_Ag, the crystallite size increases significantly due to the larger size of the nanoparticles that covered the surface of the nanotubes (Table 7). In addition, they have the smallest distribution, resulting in the largest crystallite size. The smaller crystallite size obtained for MWCNTs_ZnO occurs due to the higher temperature in the synthesis. Temperature and pressure affect the crystalline structures: at high temperatures, impurities or gases are removed and atoms, which are not at the minimum energy level, they try to reinstall themselves, thus leading to a smaller crystallite size. Therefore, a higher calcination temperature not only decreases the particle size, but also improves the crystallinity [347].

Table 7. Summary of XRD analysis of MWCNTs and decorated MWCNTs

Sample	2 θ , °	2 θ , rad	β , °	L, Å	L, nm
MWCNTs	25.53	0.4456	4.08	20.18	2.018
MWCNTs_HAp	25.79	0.4501	1.28	64.33	6.433
MWCNTs_ZnO	25.58	0.4464	6.59	12.49	1.249
MWCNTs_Ag	25.66	0.4479	2.036	40.46	4.046

7.2. Compositional analysis

- Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

In the first stage, the obtaining of multi-walled carbon nanotubes by chemical method was investigated, and in the second stage the decoration of MWCNTs with different nanoparticles was investigated. The main functional groups of synthesized MWCNTs were identified by FT-IR analysis (Figure 32), the peak at 3298 cm^{-1} was attributed to hydroxyl stretching vibrations, the hydroxyl groups in the structure of MWCNTs being generated during purification of nanotubes (water absorption). Also, the peak at 2328 cm^{-1} can be attributed to the

tensile vibrations of the hydroxyl from -COOH strongly bound to hydrogen. The hexagonal structure of pure MWCNTs is confirmed by the 1572 cm^{-1} peak (derived from sp^2 hybridized carbon). Following the purification process of MWCNTs in a mixture of acids ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), in addition to improving the purity, carbon oxidation occurs. Various groups on the carbon surface are introduced in this process, such as the carboxyl group (COOH), confirmed by the peak of 1079 cm^{-1} [298]. Also, the FT-IR spectrum of MWCNTs showed a weak peak at 2888 cm^{-1} attributed to the asymmetric / symmetrical stretch of methylene, a peak at 1634 cm^{-1} attributed to the asymmetric C-C stretch in the nanotube structure (G band) and a peak at 988 cm^{-1} assigned to the C-H group [349, 350].

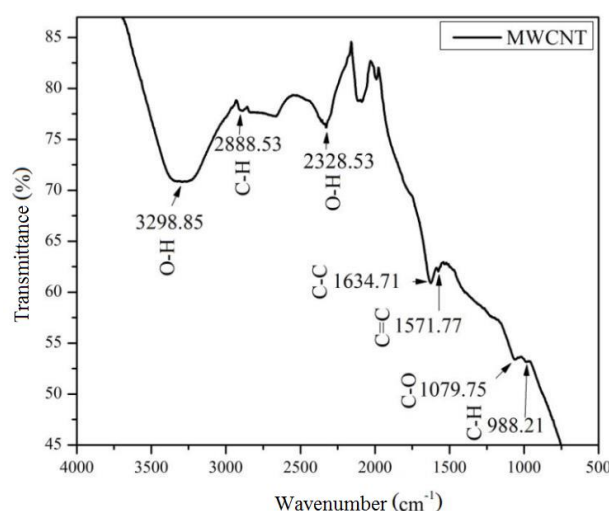


Figure 32. FT-IR spectrum of MWCNTs obtained by chemical synthesis

For MWCNTs decorated with hydroxyapatite (HAp), the characteristic tetrahedral peaks PO_4^{3-} were observed at 627 , 959 and 1028 cm^{-1} , confirming the presence of hydroxyapatite in the MWCNTs_HAp composite (Figure 33). The poorly formed peak at 1091 cm^{-1} was attributed to the C-O stretching vibration [299], and the wide peaks at $3250\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ were attributed to the O-H vibration. Also, the peaks associated with the C-H stretching vibration are observed at 2800 cm^{-1} .

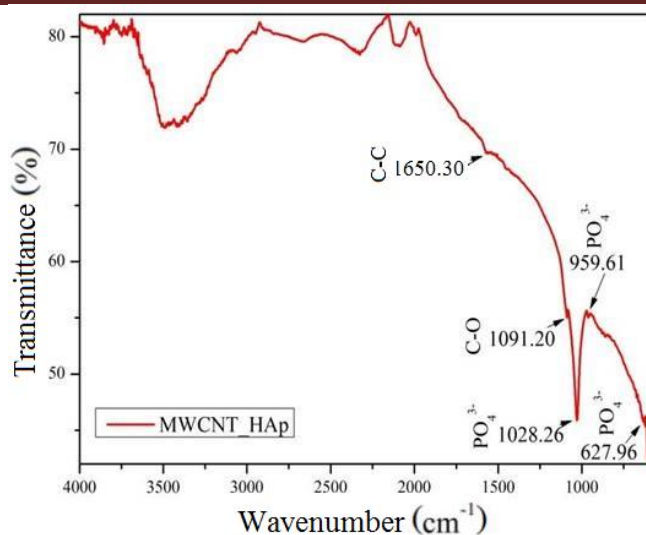


Figure 33. FT-IR spectrum of MWCNTs decorated with Hap

The FTIR spectrum obtained for MWCNTs decorated with ZnO nanoparticles shows the bands at 1398 and 1551 cm^{-1} specific to the C - H and C = C bond, characteristic of the carbon nanotube skeleton (Figure 34). The peaks at 1230 cm^{-1} (C - O) and 3500 cm^{-1} (- OH) occur due to possible traces of water and acids present during the purification process. The peaks at 664 and 924 cm^{-1} are related to the characteristic stretching of the Zn-O and Zn-C bonds in the synthesized nanocomposite [351].

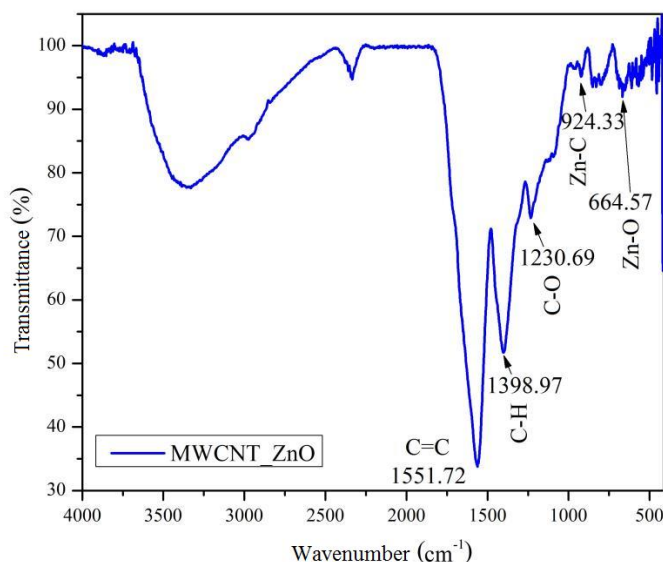


Figure 34. FT-IR spectrum of MWCNTs decorated with ZnO

The spectrum of MWCNTs decorated with Ag nanoparticles is shown in Figure 35. The intense peak at 3425 cm^{-1} is characteristic of the -OH group, and the sharp peak at 1640 cm^{-1} corresponds to the C = C bond of the aromatic rings specific to the skeleton carbon structure. The efficient functionalization of nanotubes, with the help of aggressive oxidation treatment (HNO_3 / H_2SO_4 mixture) is confirmed by the presence of peaks from 1524 (C = O), 1171 and

1100 cm^{-1} (CNT - COOH) and from 830 cm^{-1} (S - O - C). The presence of Ag is accentuated by the appearance of small peaks at 613 and 481 cm^{-1} corresponding to the deformation vibrations of the metal oxygen bond between Ag - O [352], proving the successful decoration of MWCNTs with Ag nanoparticles (MWCNT_Ag) .

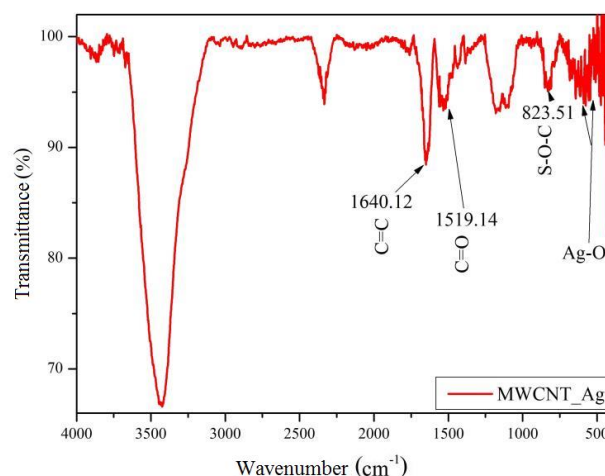


Figure 35. FT-IR spectrum of MWCNTs decorated with Ag

7.3. Morphological and topographic analysis

- Environmental Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (ESEM/EDX)

The images obtained by this technique confirm the successful decoration of MWCNTs with nanoparticles (Figure 38). Purification of nanotubes involves acid treatment, so their structure may be slightly altered and some nanotubes may be exfoliated and corrugated [352]. However, the results obtained by TEM and ESEM confirm that the structure of the MWCNTs remains virtually intact after decoration. In all cases, the NPs are attached to the surface of the MWCNTs, and the outer layer formed uniformly covers the nanotubes, especially in the case of MWCNTs_Ag. In Figure 38 (a), NPs partially cover the surface of the nanotubes in the form of an outer layer, and in some areas, particle agglomerations are observed. In Figure 38 (b), ZnO nanoparticles are not evenly distributed over the entire surface of the nanotubes, agglomerates with irregular shapes are observed on portions on the surface of the MWCNTs. In the case of MWCNTs_Ag (Figure 38 (c)), the entire surface of MWCNT was uniformly covered by nanoparticles.

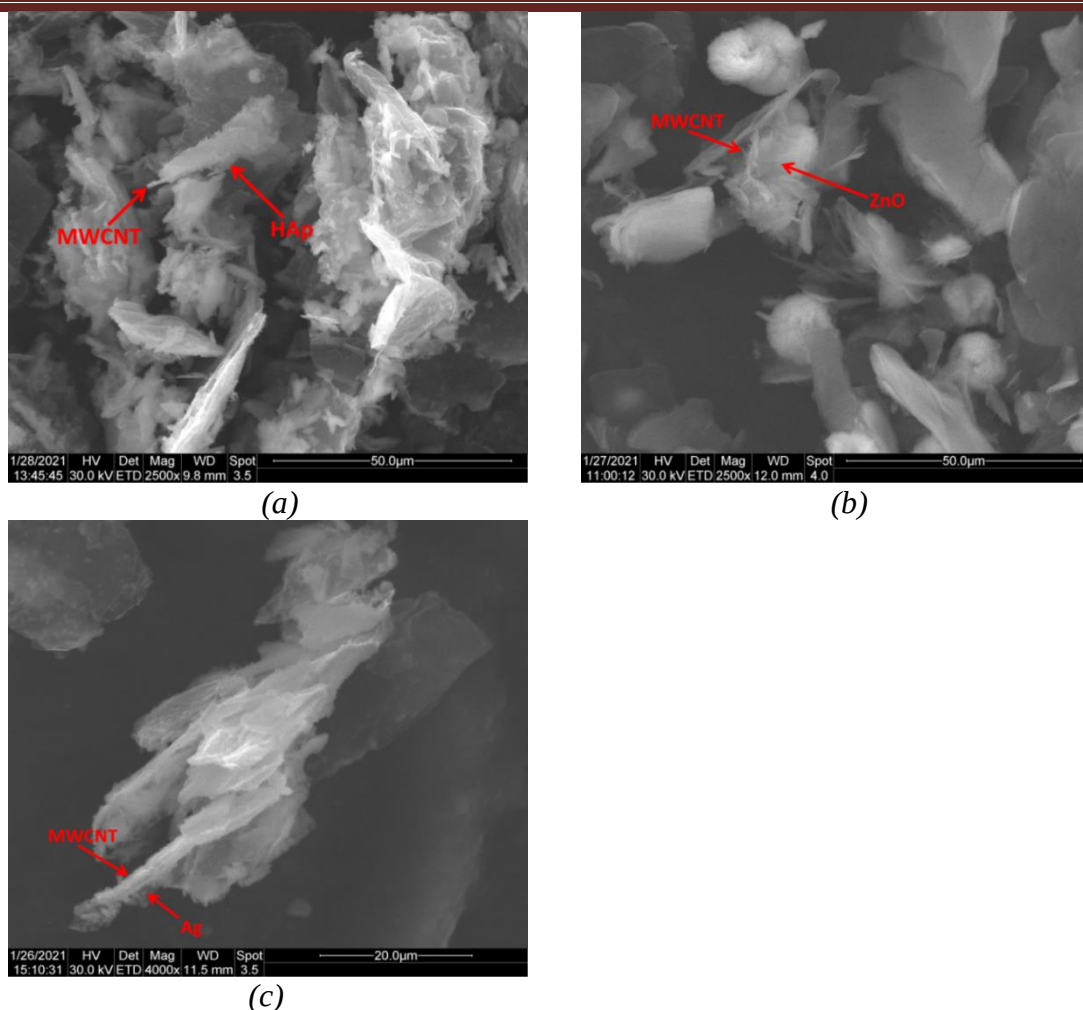


Figure 38. ESEM images of decorated MWCNTs: MWCNT_HAp (a), MWCNT_ZnO (b) and MWCNT_Ag (c)

The EDX results confirmed the presence of C and O elements in the case of pure MWCNTs, and the decoration of MWCNTs with nanoparticles was confirmed by this analysis. The percentage of elements for the different nanocomposites is shown in Table 9. The EDX analysis confirms the presence of Zn, Ca, P or Ag elements for each characteristic sample, which are in agreement with their stoichiometric composition.

Table 9. Chemical composition (EDX) of the obtained nanomaterials

Element	MWCNT, %	MWCNT_HAp, %	MWCNT_ZnO, %	MWCNT_Ag, %
C	84.89 ± 0.91	41.48 ± 9.4	38.21 ± 9.28	70.35 ± 0.81
O	13.16 ± 0.35	38.02 ± 11.6	40.88 ± 10.53	12.35 ± 0.12
Ca	-	11.01 ± 2.18	-	-
P	-	6.78 ± 4.57	-	-
Zn	-	-	19.91 ± 2.72	-
Ag	-	-	-	16.14 ± 0.6
Other	1.95 ± 0.074	2.78 ± 0.177	1.00 ± 0.072	1.16 ± 0.085
Total	100	100	100	100

- Transmission electron microscopy (TEM)

Figure 39 (a) and (b) show TEM images of MWCNTs obtained by chemical synthesis, where it can be seen that they have a length between 500 and 600 nm and a diameter between 9 nm and 40 nm. MWCNTs have a wide size distribution, with several defects, suggesting that nanotubes are composed of high-quality graphite layers.

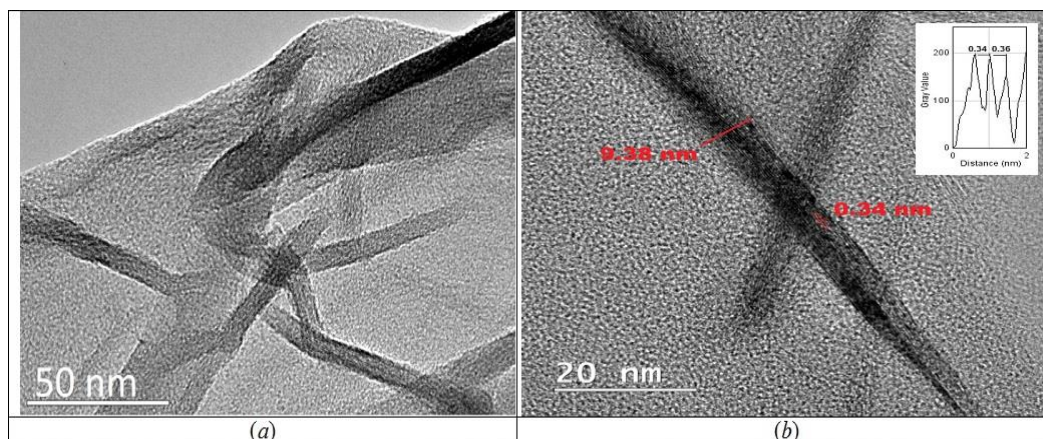


Figure 39. TEM micrographs of MWCNTs obtained by chemical synthesis (a, b) and (b) profile of wall intensity levels showing the edges of the layers (002) used to determine the inter-planar distance

The inter-planar distance (d) calculated for the MWCNTs obtained was 0.34 nm (Figure 39 (b)), corresponding to the inter-planar distance (002) of graphite. The distances between the atomic planes of the MWCNTs were calculated using ImageJ software, the Plot Profile function applied to Figure 39 (b).

Figure 40 (a) and (b) confirm the decoration of MWCNTs obtained by chemical synthesis with nanoHAp. It can also be seen that hydroxyapatite on the surface of MWCNTs has a rod-like morphology, with different shapes and sizes (approximately 6-35 nm).

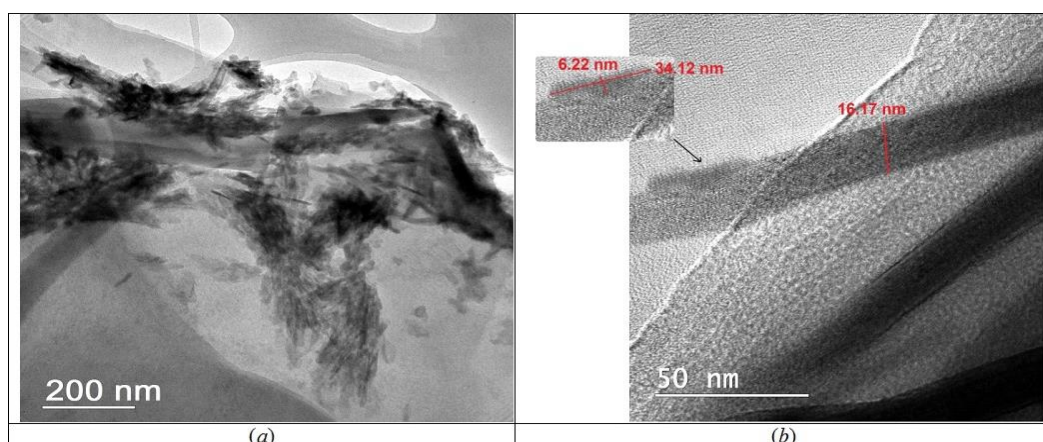


Figure 40. TEM micrographs of MWCNTs decorated with HAp

Figure 41 shows that the MWCNTs were decorated with ZnO nanoparticles, which are present on the surface of the nanotubes. ZnO nanoparticles have different shapes (spherical and rods) and different sizes (10-50 nm).

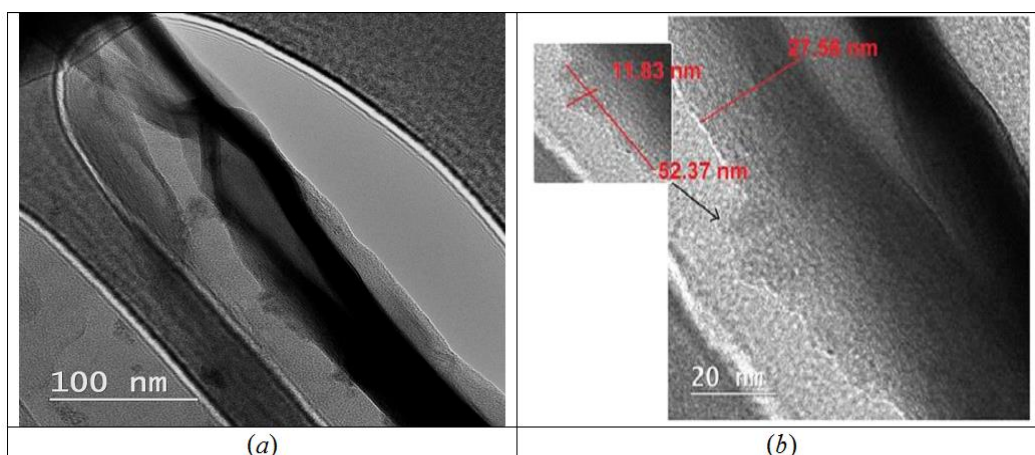


Figure 41. TEM micrographs of MWCNTs decorated with ZnO

In the case of MWCNTs_Ag, the nanoparticles deposited on the surface of the MWCNTs had a diameter between 15 and 33 nm. At a larger image magnification (Figure 42 (b)) individual nanotubes coated with slightly aggregated nanoparticles are observed.

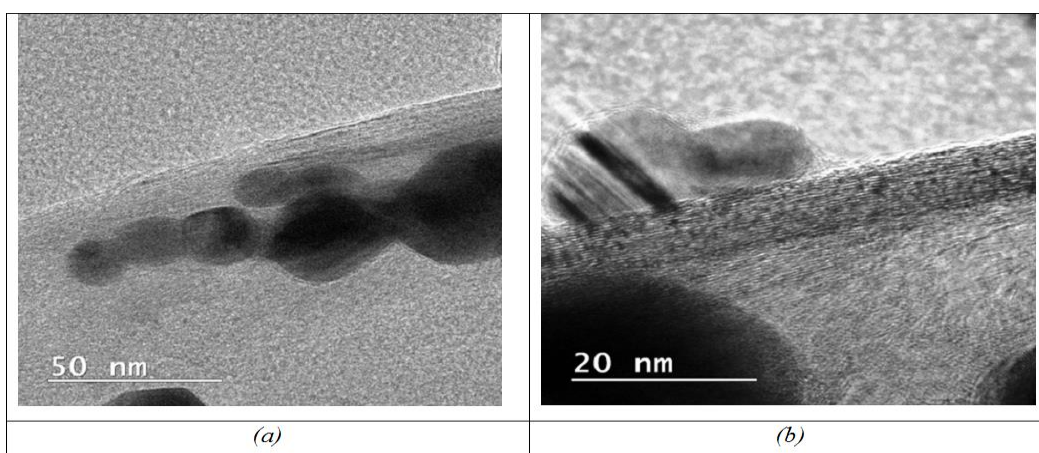


Figure 42. TEM micrographs of MWCNTs decorated with Ag

8. Type of investigated surface: oak wood

In this study, healthy pedunculate oak (*Quercus robur*) specimens were used to evaluate the effectiveness of consolidation products applied by three different techniques (brushing, spraying and immersion). Oak wood is a hardwood, used for hundreds of years both as solid wood and as veneer. This type of wood is often found in traditional furniture, parquet, paneling, but also in the manufacture of various objects of worship, art and decoration.

8.1. Sizing and conditioning of wood parts

The parts used in this study were dimensioned (25 x 23 x 8 mm) and conditioned for one month at a temperature $T = 20 \pm 5$ °C and a relative atmospheric humidity $\phi = 55 \pm 5\%$.

8.2. Treatment of wood parts with consolidation solutions

After obtaining the consolidation solutions, the parts without patrimony value (Figure 50) were treated with the obtained solutions:

- Multi-walled carbon nanotubes dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution (MWCNT + PHBHV),
- Multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite nanoparticles and dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution (MWCNT_HAp + PHBHV),
- Multi-walled carbon nanotubes decorated with zinc oxide nanoparticles and dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution (MWCNT_ZnO + PHBHV),
- Multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles and dispersed in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) solution (MWCNT_Ag + PHBHV).

Also, from each type of nanocomposite synthesized, three solutions of different concentrations were prepared, from each type of nanocomposite (example: 0.1% MWCNT, 0.2% MWCNT and 0.4% MWCNT, respectively).

The pieces of wood were treated by three different techniques (brushing - in three layers, sprayers - in three layers and immersing in solution for 15 minutes). Subsequently, the pieces were allowed to dry at room temperature and stored in an enclosure with temperature conditions $T = 20 \pm 5$ °C and a relative atmospheric humidity $\phi = 55 \pm 5\%$, for conditioning - for a month.

One month after the application of the treatment, the model samples treated with the consolidation products were characterized and evaluated for the applicability of the treatments.

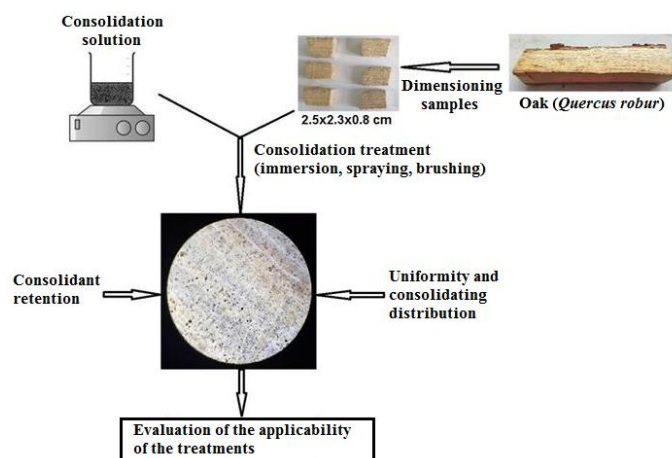


Figure 50. General concept of the experimental research

8.3. Investigation of untreated and treated oak pieces

8.3.4. Investigation of the capacity of the coating agents used

- Colorimetric tests

Colorimetric testing is a non-destructive investigation technique that provides information about the variation of chromatic parameters. The color parameters are important, because the applied treatment must not significantly change the original color of the object. This technique was used to investigate the chromatic parameters before and after the application of the consolidation treatment. Colorimetric investigation has shown that treating samples with consolidation solutions at different concentrations does not significantly affect the color of natural wood (Figures 64 - 67), as the total color difference compared to the control (ΔE_x) and calculated with Equation (2), showed low values (below 5), which is in line with the compatibility indicators reported in the literature [374].

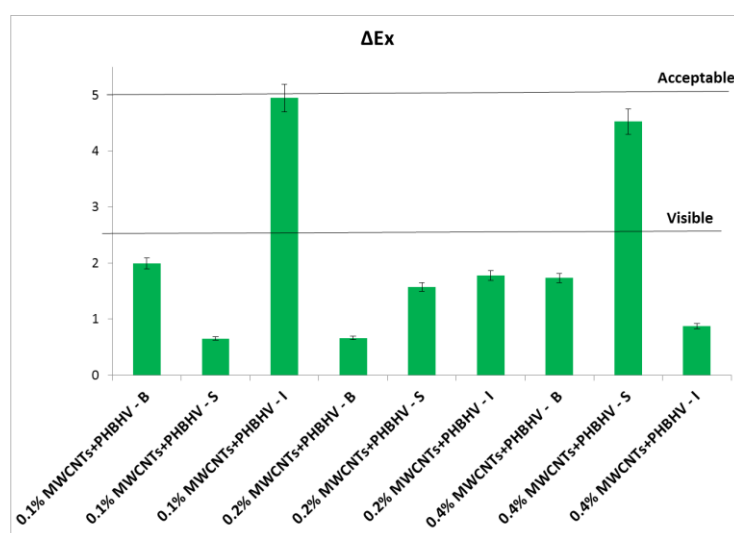


Figure 64. Total color difference (ΔE_x) calculated for samples treated with MWCNT + PHBHV

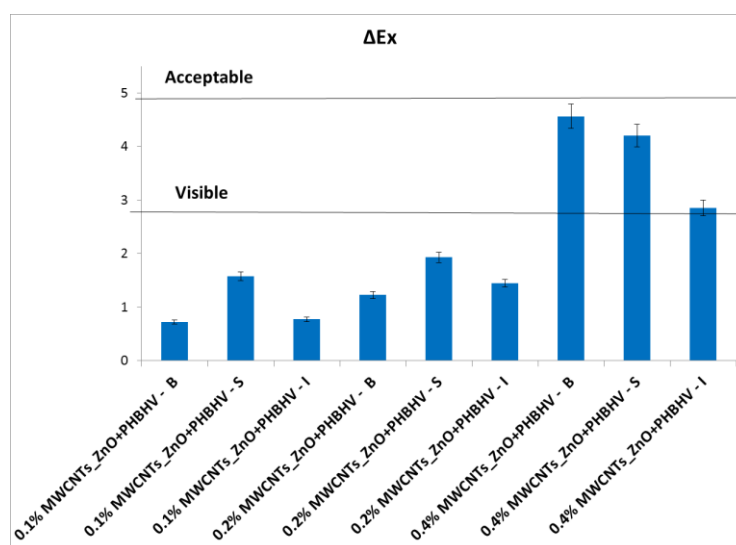


Figure 65. Total color difference (ΔE_x) calculated for samples treated with MWCNT_ZnO + PHBHV

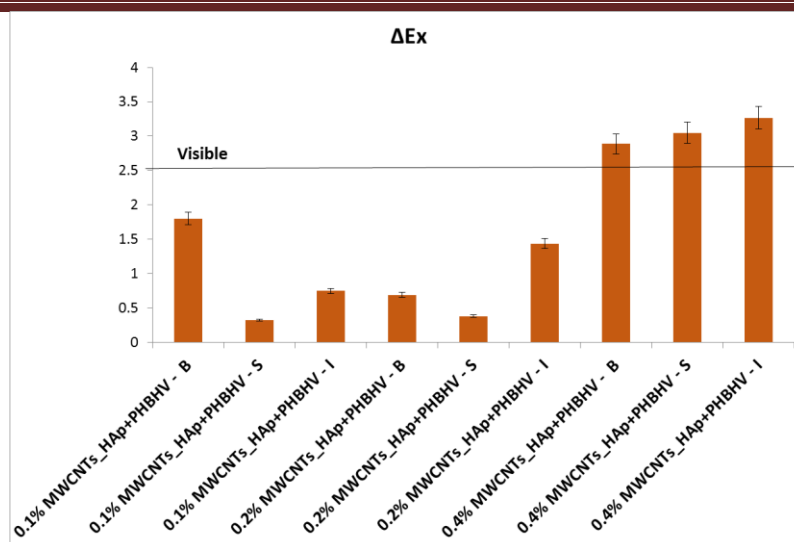


Figure 66. Total color difference (ΔE_x) calculated for samples treated with MWCNT_HAp + PHBV

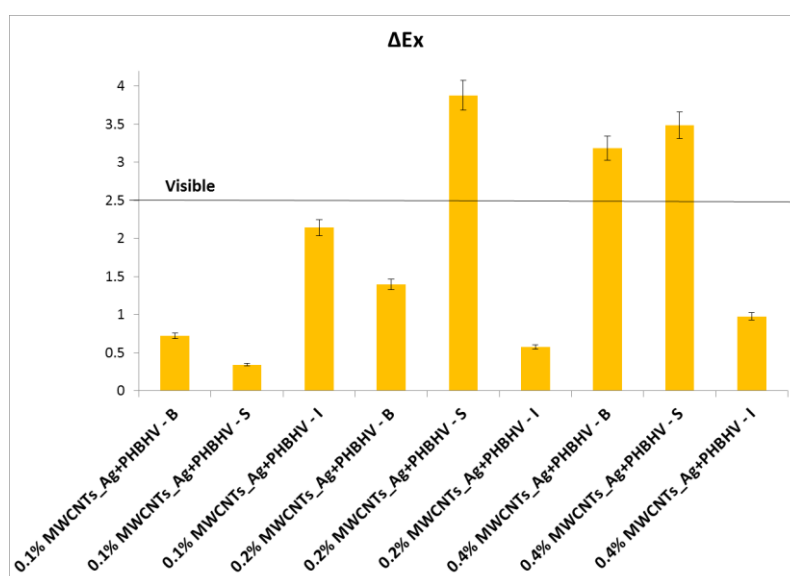


Figure 67. Total color difference (ΔE_x) calculated for samples treated with MWCNT_Ag + PHBV

- Water absorption test

In order to evaluate the effectiveness of the obtained treatments, both the water absorption capacity by total immersion and the moisture absorption capacity of the untreated and treated wood samples that can be correlated with the degree of damage of the wood material (Figures 68 - 71). An effective reinforcement treatment must protect the wood against moisture, especially in the case of an aged wood, because this type of wood is much more sensitive to variations in humidity, compared to young wood. All samples treated showed lower water absorption compared to the control sample. Similar values were also obtained for all treated samples, the main reason being that the same polymer concentration was used. In general, wood has an increased water absorption capacity due to its chemical composition, as wood fiber

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

contains cellulose and hemicellulose, components that contain numerous hydroxyl groups and are responsible for high water absorption [376]. Therefore, the applied treatments were able to prevent water from entering the wood.

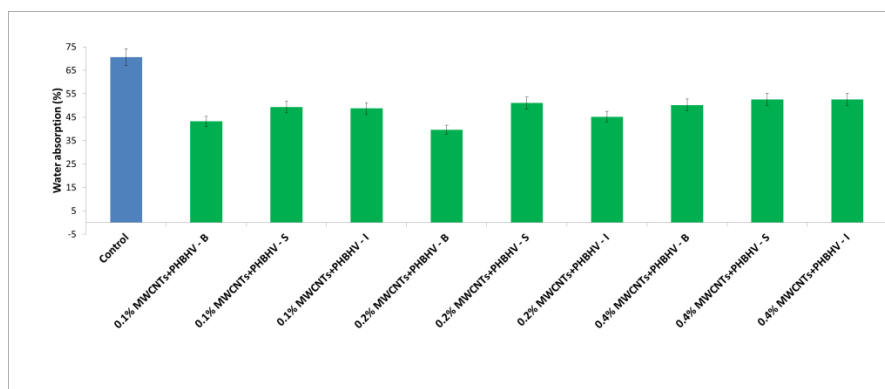


Figure 68. Water absorption test results for untreated and treated samples with MWCNTs +PHBHV

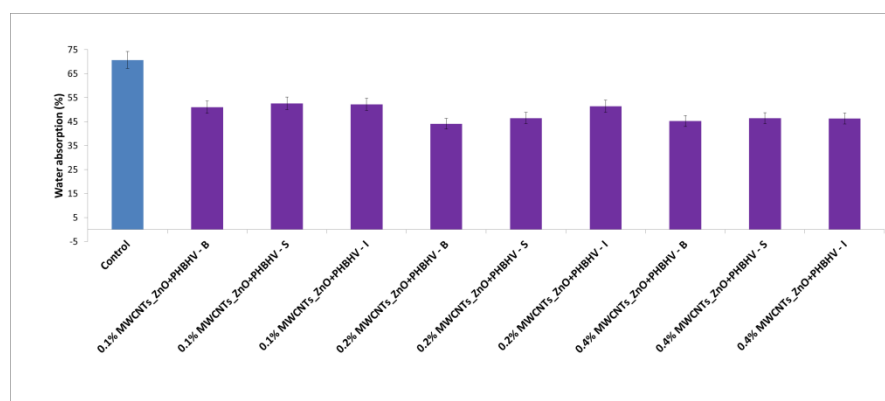


Figure 69. Water absorption test results for untreated and treated samples with MWCNTs_ZnO +PHBHV

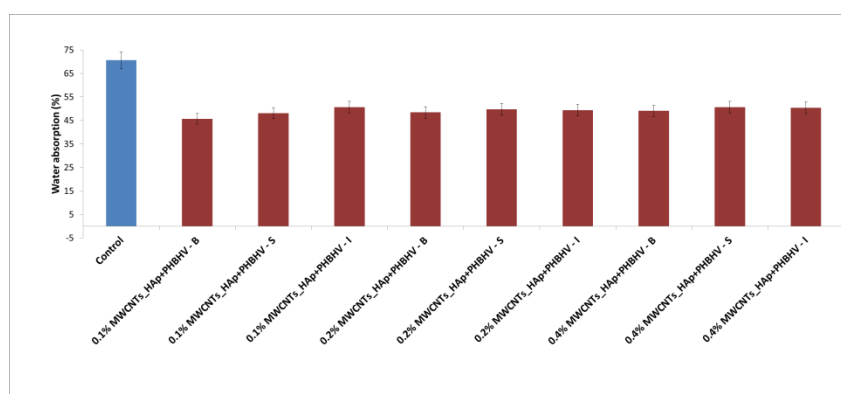


Figure 70. Water absorption test results for untreated and treated samples with MWCNTs_HAp +PHBHV

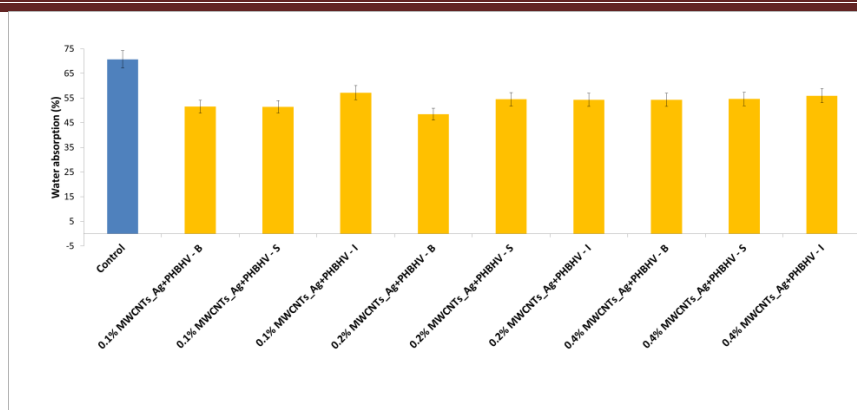


Figure 71. Water absorption test results for untreated and treated samples with MWCNTs_Ag +PHBV

- Mechanical tests

From a mechanical point of view, it can be seen that the presence of the obtained solutions on the samples surface significantly improves the mechanical strength of the wood (Figures 76 - 79). The mechanical properties increase when solutions based on decorating nanotubes with nanoparticles were used, which means that the presence of nanoparticles contributes to this. Previous research has confirmed that the presence of nanoparticles such as ZnO, HAp or Ag significantly improves the mechanical properties of polymeric films. For example, ZnO NPs have increased hardness and stiffness, making them an important material in industry, while their low toxicity and biocompatibility make them a material of interest for biomedicine and environmental systems [377]. In the case of HAp NPs, they act as a compatibilizer, thus increasing the tensile strength of the resulting composite [378]. Ag nanoparticles have also been reported to significantly improve the Young's modulus and tensile strength of polymeric films [379, 380].

The method of applying the consolidation solutions also has a major effect on the mechanical properties of the wood, as can be seen, the application of the solutions by brushing provided superior strength.

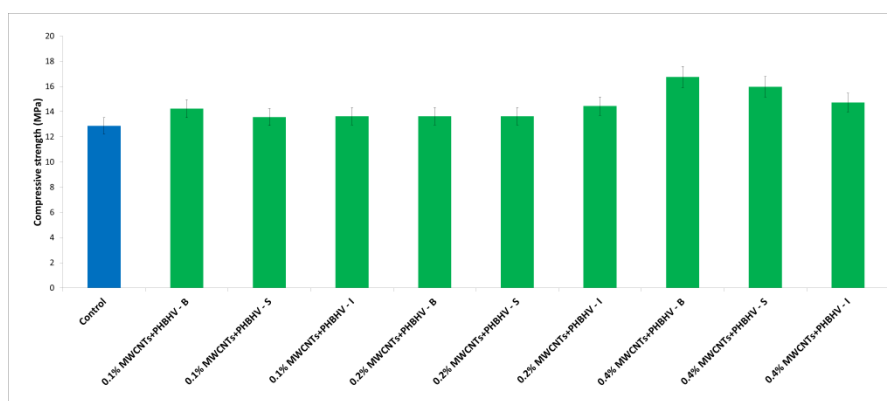


Figure 76. Mechanical tests for untreated and treated samples with MWCNTs + PHBV

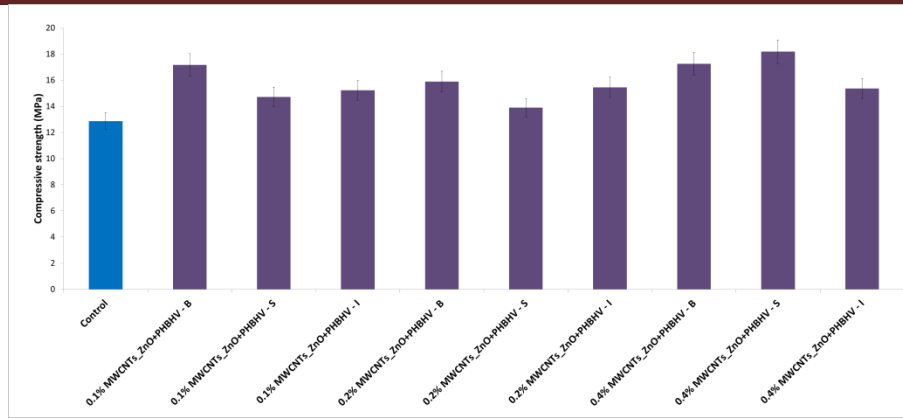


Figure 77. Mechanical tests for untreated and treated samples with MWCNTs_ZnO +PHBV

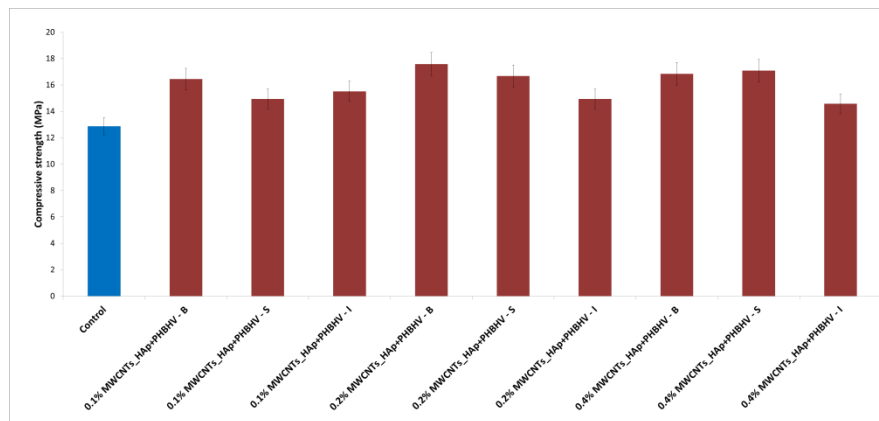


Figure 78. Mechanical tests for untreated and treated samples with MWCNTs_HAp +PHBV

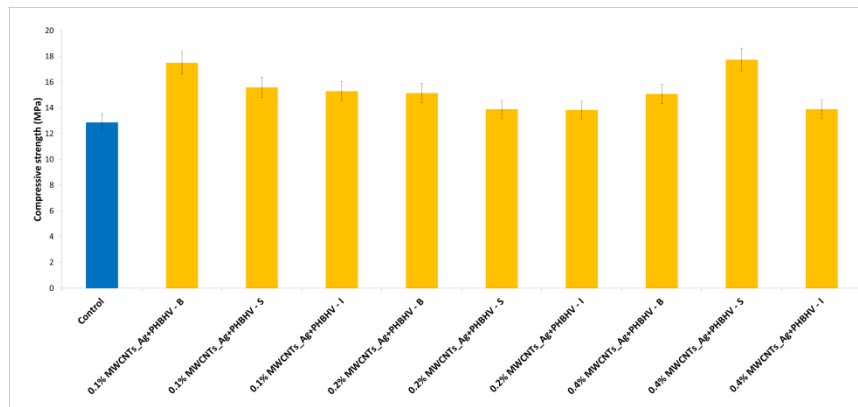


Figure 79. Mechanical tests for untreated and treated samples with MWCNTs_Ag +PHBV

8.3.5. Investigating accelerated aging behavior

- Artificial aging test by exposure to humidity variations

Wood is a hydrophilic material that absorbs or desorbs moisture from and to the environment in which it is exposed. These changes in humidity involve stresses and strains in the wood structure due to the penetration of water at the molecular and capillary level. Over time, under real conditions, wood undergoes many cycles of sorption / desorption, and high humidity

is a good environment to the development of fungi. The sorption / desorption curves are present in Figures 89-92. As can be seen, on the sorption curve the control has the highest moisture content, reaching a moisture content of about 3.5%, and the desorption is slower. In the case of samples treated with MWCNTs+ PHBHV solutions, it is observed that all samples showed a lower moisture content than the control sample, which confirms that the solutions prevented the absorption of water in the wood structure, the lowest moisture content being obtained for the samples treated with 0.4% MWCNTs + PHBHV - S and 0.2% MWCNTs + PHBHV - B.

In the case of samples treated with MWCNTs_ZnO + PHBHV solutions, the lowest moisture content was obtained for the samples treated by brushing with 0.4% MWCNTs_ZnO + PHBHV and 0.2% MWCNTs_ZnO + PHBHV. The lowest moisture content, in the case of the samples treated with MWCNTs_HAp + PHBHV was obtained for the samples treated with 0.4% MWCNTs_HAp + PHBHV by brushing, respectively 0.2% MWCNTs_HAp + PHBHV treated by spraying. In the case of samples treated with solutions based on MWCNTs_Ag + PHBHV, the lowest moisture content was obtained for samples 0.4% MWCNTs_Ag + PHBHV - I, 0.4% MWCNTs_Ag + PHBHV - S, 0.2% MWCNTs_Ag + PHBHV - B and 0.4% MWCNTs_Ag + PHBHV - B.

By combining the results of the artificial aging test by exposure to moisture variations, it can be concluded that both the concentration of nanocomposites and the method of treatment have a major effect on the sorption / desorption of moisture in the environment where the wood is exposed.

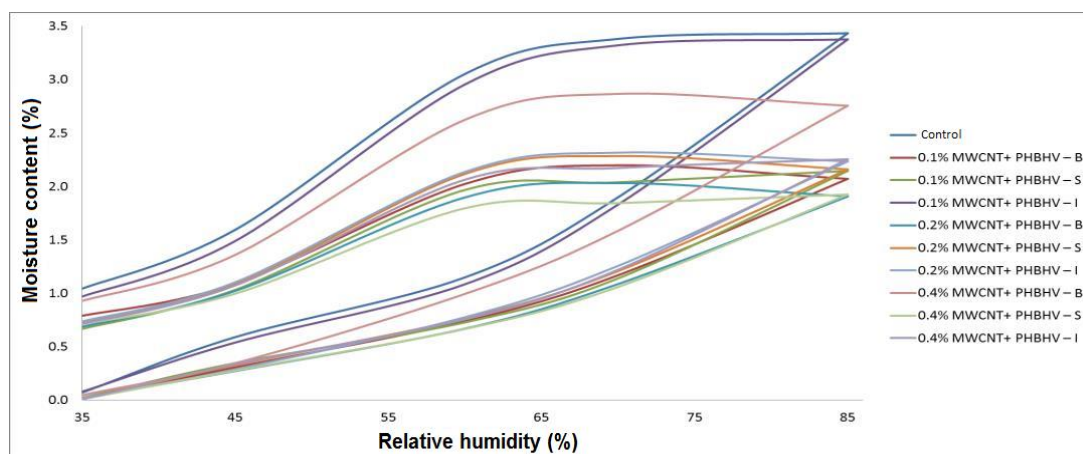


Figure 89. Sorption / desorption curves for samples treated with MWCNT + PHBHV

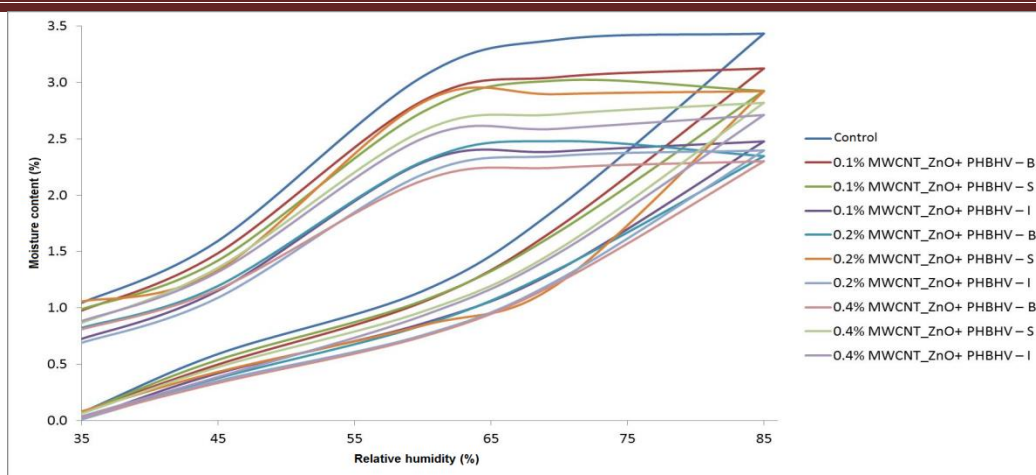


Figure 90. Sorption / desorption curves for samples treated with MWCNT_ZnO+PHBHV

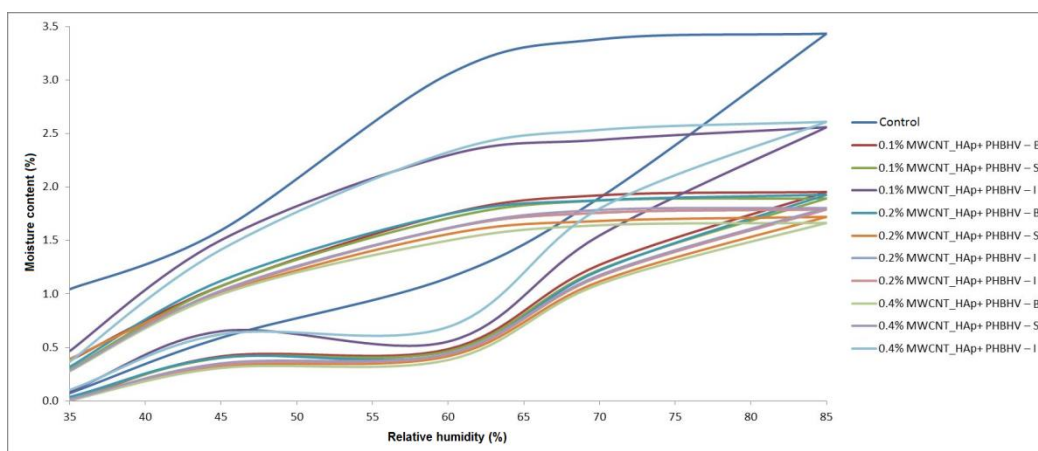


Figure 91. Sorption / desorption curves for samples treated with MWCNT_HAp+PHBHV

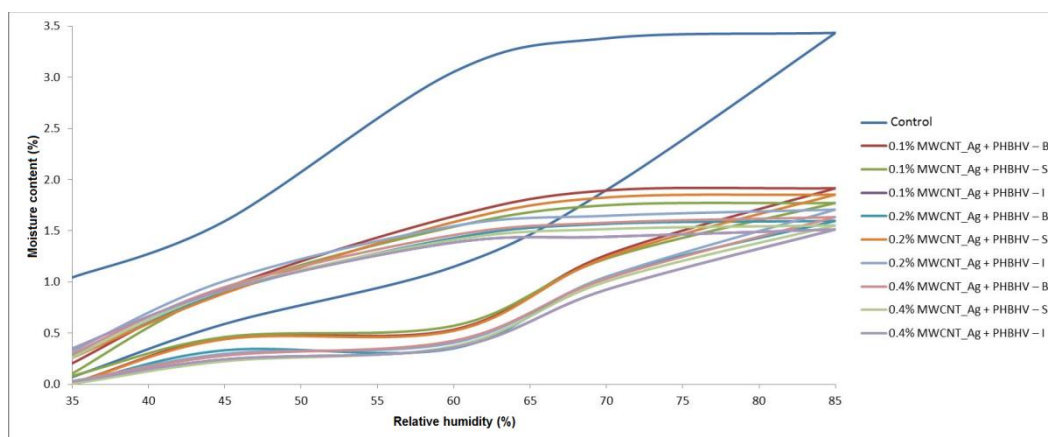


Figure 92. Sorption / desorption curves for samples treated with MWCNT_Ag+PHBHV

8.3.6. Antifungal activity testing

The presence of bacteria and fungi in the wood structure leads to a concomitant interaction, which thus accelerates the disintegration of the wood material. The population of microorganisms varies depending on the state of wood degradation, which develops more and more as the wood decomposes under different environmental conditions, especially in the presence of water and oxygen. Also, the development of fungi is favored when the humidity of

the wood exceeds 20% and sometimes in the absence of light or alkaline environment [382]. Therefore, a preservative treatment is needed that not only strengthens the weakened wood, but also prevents the deformation and decomposition of the wood. Figures 95 - 98 show the fungal growths on untreated and treated oak wood for 72 hours.

The fastest growth of the *Aspergillus niger* strain was observed in the control samples, followed by the woods treated with MWCNTs + PHBHV and MWCNTs_HAp + PHBHV. The slowest growth of fungi was observed in the case of wood treated with MWCNTs_ZnO + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV. The presence of silver or zinc nanoparticles significantly influences the growth of the bacteria on the wood surface, which acts as a protective layer for the wood surface. At 72 h, it is observed that the control samples have been covered, developing sporulated mycelium by fungi. Also, in the case of the investigation of the growth of the *Penicillium* sp., it is observed that only the samples treated with MWCNTs_ZnO + PHBHV led to the significant slowdown of the development of the aerial mycelium.

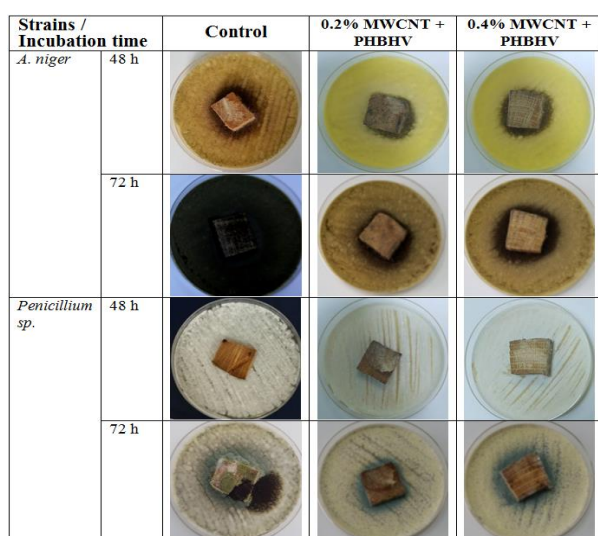


Figure 95. Images obtained after testing the antifungal activity for untreated wood samples and treated with the solution based on MWCNT + PHBHV

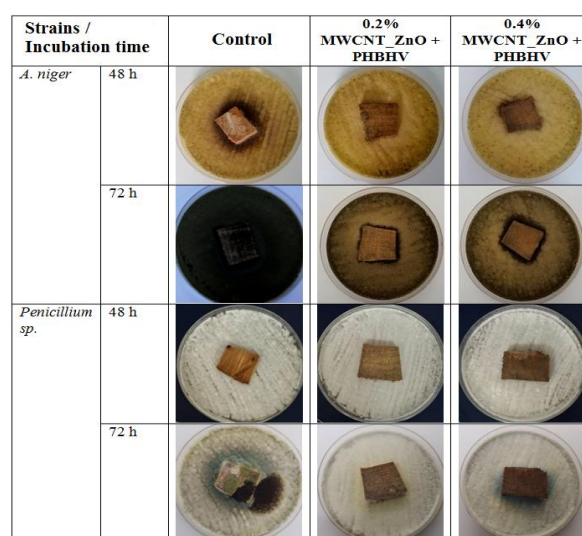


Figure 96. Images obtained after testing the antifungal activity for untreated wood samples and treated with the solution based on MWCNT_ZnO+PHBHV

Nanomateriale cu morfologie tubulară pentru protecția suprafețelor

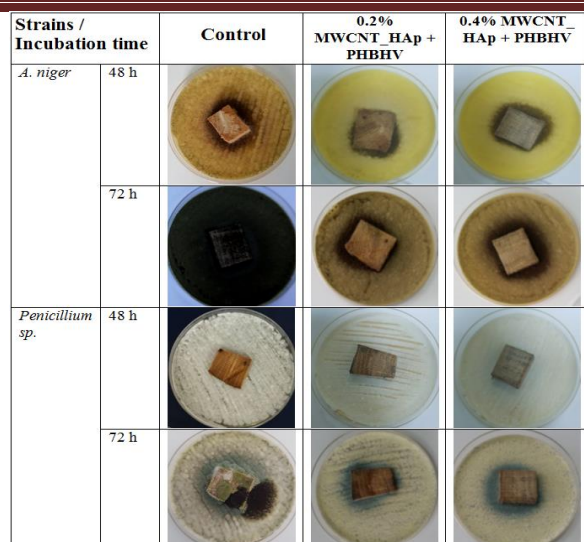


Figure 97. Images obtained after testing the antifungal activity for untreated wood samples and treated with the solution based on MWCNT_HAp + PHBHV

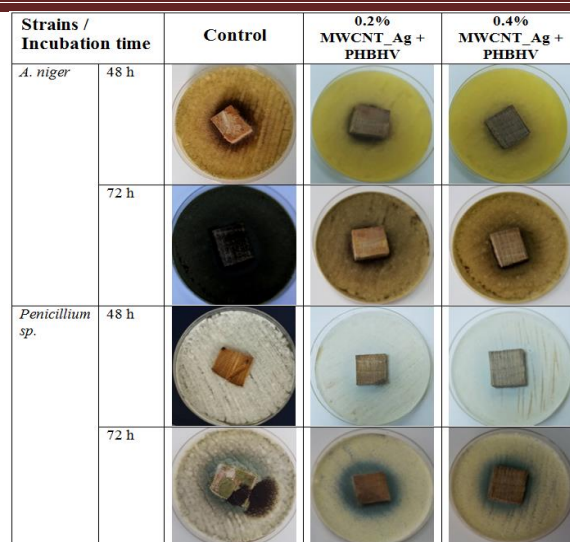


Figure 98. Antifungal test images for untreated wood samples treated with MWCNT_Ag + PHBHV solution

10. Case study

10.1. Short history of Banloc Castle

Banloc commune is located on the territory of Romania, in the South-West part of the country and in the South part of Timiș District, at a distance of 50.3 km from Timișoara municipality. Banloc Castle is located in the center of Banloc commune and is included in the category of historical constructions (it is mentioned in the List of Historical Monuments of Timiș County, 154 position, TM-II-a-A-06177.01 code, and on position 156 is the park with the TM - II-a-A-06177.02. code), having a U-shaped plan, with thick walls (1.25 m) from burnt brick [387-389]. Banloc Castle was completed in 1759 and is without a doubt the most important monument in the area. The building has large living rooms with vaulted ceilings and had 31 rooms with various destinations, a attic and a very spacious cellar. The main faade is oriented at South, while on the opposite side (North) is found a courtyard ("court of honor") (Figure 120) [390]. The old testimonies suggest that this castle was built between 1552-1716 to be the seat of the Timișoara Pasha, but it can certainly be said that it was built on the old foundations in 1759 by Count Lázár Karátsonyi. In 1935, buried in debt, Karátsonyi-Keglevich Imre Count sold the Banloc estate to Queen Elizabeth of Greece, sister of King Charles II of Romania. During this period the estate experienced its last period of glory, as Queen Elizabeth renovated the entire complex [387, 391].



Figure 120. Banloc Castle (usage rights obtained from Copyright Clearance Center's RightsLink) [392]

There were several outbuildings and buildings in this area, including a garage with five boxes and a Roman Catholic Church. The domain also included large forests, rich in venison, agricultural land, a rice field, fishing lakes, tobacco plantations, horse studs, a mill and an alcohol factory [390].

From an architectural point of view, the layout of the building consists of a dominant room in the center of the building. On the sides of the main facade there are two portals and they giving access to the area on both sides of the two wings ('U' shape). The castle is an imposing building with maximum dimensions in plan of 38.80 m × 24.20 m. It consists of: cellar, ground floor, an intermediate floor and a solid wooden roof. In the main rooms there are two rooms (left / right), and in the east and west wings of the building, there are three rooms served by a corridor in each wing. The stairs are located in the dead corners, and at the northern ends of the corridors are the bathrooms. Perhaps the most distinctive feature of the castle was given by the two baroque-inspired attic windows in the northern part of the castle, but which were modified between 1948 and 1989 by transforming them into two square openings. The roof is solid and sturdy, with a wooden supporting structure that reflects the Habsburg construction technique. The heights of the mezzanines are 4 m, and 5.70 m respectively at the first and second level, respectively. The access to the castle is made through two entrances: a main one, through the court of honor and a service one, opposite the kitchen building [387, 392].

The woodwork is made of oak, simply executed. The windows and doors have a 19th century artistic copper smithy. The windows are provided with two rows of gutters and movable exterior shutters. Oak wood is predominant throughout the castle, as are the built-in wardrobes in the wall, the main staircase house, including the small wardrobe under this staircase, the staircase to the cellar and the corridors are paneled in different styles. The secondary staircase in the

service rooms is made of iron, in the shape of a spiral, and the walls of the bathrooms are provided with ceramic tiles [394].

The two facades (North and South) are different from architectural point of view, the north face (from the park) presenting several elements of decoration: reliefs (with a theme inspired by Greco-Roman mythology) or baroque bridge windows. There is also evidence that on the south facade there was a single ornament, a stone blazon of the Karátsonyi family (this was preserved even after the castle became the property of Queen Elizabeth, being demolished after 1948). In addition to these details, there are wrought iron floor lamps with a decorative structure specific to 1793 (one on each corner of the courtyard). Another architectural detail is given by the entrances to the basement of the building. They are executed in resalit and create a rupture in the plan of the facade. The gates have details above them, in the wall, that can be seen another relief with a different theme for each entrance, depending on the utility that the cellar received. For example, in the case of wine cellar entering, there was a bunch of grapes that a putto (a representation of a naked child, cherub or cupid in Renaissance art) gives to a female personage in a sitting position [395].

In this chapter, the focus is on Banloc Castle, namely the oak wood, which is predominant throughout the castle. Therefore, the wood taken over and chosen for future studies belonged to an interior door from Banloc Castle.

10.2. Choosing the type of consolidant and treatment method

Following the results obtained on the oak wood pieces, the consolidation solution based on MWCNTs_ZnO + PHBHV, with 0.2% nanocomposites concentration, applied by brushing, was selected for the treatment of the pieces coming from Banloc Castle.

10.3. Sizing and conditioning of wood parts

In order to study the efficiency of the selected consolidant on wood pieces with heritage value, a piece of oak wood belonging to the window frame on an interior door, from the castle from Banloc was chosen (Figure 121). Thus, the piece of wood was carefully cleaned with a brush, after which it was dimensioned in pieces of about 2.5 - 3 cm length, 2 - 2.2 cm width and 0.86 cm thickness. In order to be used later in future tests, the dimensioned pieces of wood without heritage value were conditioned for one month at a temperature $T = 20 \pm 5$ °C and a relative atmospheric humidity $\phi = 55 \pm 5\%$.



Figure 121. The piece of oak wood from Banloc Castle used in subsequent tests

10.4. Investigating the pieces from Banloc Castle

✓ Fourier transform infrared spectroscopy

Figure 122 shows the spectra recorded for both untreated and treated wood from Banloc Castle with the chosen consolidation solution. From the obtained spectra, the characteristic bands of wood can be observed by the presence of lignin and holocellulose at 3300 cm^{-1} (specific for OH stretching vibration), at 2914 cm^{-1} (C – H stretching vibration), at 1596, 1501, 1459, 1424 cm^{-1} (C-O deformation vibrations), at 1321 cm^{-1} (C-H group) and the band at 1224 cm^{-1} that corresponds to the C = C tensile vibrations in the aromatic rings. At 1723 cm^{-1} there is the characteristic band of hemicellulose (C = O stretching vibration), at 1369 cm^{-1} the band attributed to the deformation vibration CH_2 , and at 1030 cm^{-1} the characteristic band of the stretching vibration C – O – C of the primary alcohol in cellulose and hemicellulose. In the case of the wood piece treated with the consolidation solution, it is possible to observe the appearance of a much sharper band at 1719 cm^{-1} , characteristic of the C = O group in the polymer structure. Also, the appearance of the Zn - C group at 974 cm^{-1} and Zn - O at 517 cm^{-1} is observed.

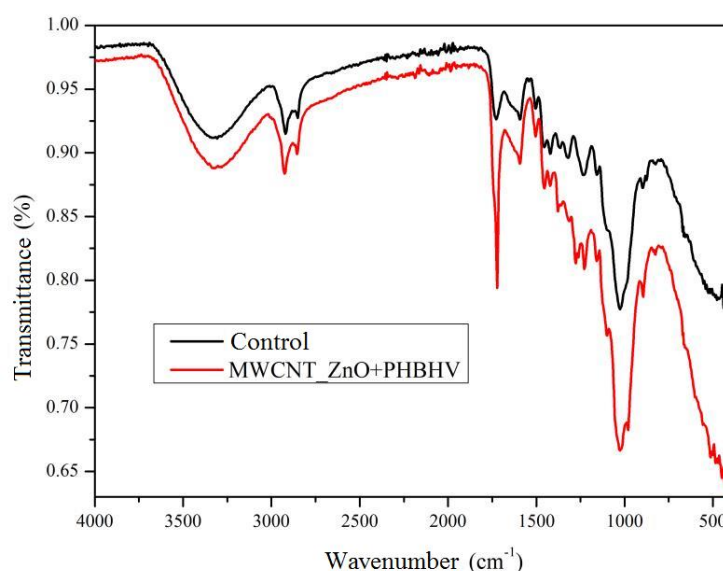


Figure 122. FTIR spectra of treated and untreated wood parts from Banloc Castle

✓ *Colorimetric tests*

Colorimetric tests were performed in order to investigate if the chosen treatment significantly altered the natural color of the old wood. The piece of wood from Banloc Castle is over 200 years old, which means that the wood has been degraded for a long time, without benefiting from protective treatment. Another indication of the major degradation of the piece of wood refers to the darkening of its natural color. From the colorimetric tests performed on the piece belonging to the Banloc castle, it is observed that the brightness (L_x) significantly decreased (compared to the oak wood without heritage value, not subject to weather degradation and severe climatic conditions, where $L_x = 76.67$), which means a major darkening of oak color over time (Table 21).

After applying the treatment to the samples from Banloc Castle, a very low value of the total color difference is observed ($\Delta E_{x\text{final}}$, calculated with *Equation (2)*), which confirms that the used treatment is imperceptible on the wood surface. This suggests that the selected treatment can be successfully used in the case of degraded wood, without changing its natural color. A major advantage of the treatment based on 0.2% MWCNTs_ZnO + PHBHV is its slightly dark color, which is lost on the surface of a wood degraded over time (a darker shade of surface color is characteristic of these types of wood), which makes the treatment imperceptible to the naked eye. Also, the low values obtained compared to the control, in the case of the other parameters (ΔL_x , Δa_x , Δb_x) confirm that the treatment does not change the color of the old wood.

Table 21. Chromatic parameters obtained for untreated and treated wood, belonging to Banloc castle

Sample / Parameter	Control	Wood+MWCNTs_ZnO+PHBHV
L_x	59.79	59.79
a_x	4.81	4.62
b_x	7.47	9.22
ΔL_x calculated from the control	-	0
Δa_x calculated from the control	-	-0.19
Δb_x calculated from the control	-	1.74
ΔE_x calculated from the control	-	1.7540

✓ *Water absorption and humidity test*

Acest lucru este valabil și în cazul absorbției de umiditate din mediul exterior, se observă că matorul a absorbit un procent de umiditate aproape dublu, comparativ cu proba tratată.

These tests were performed to investigate whether the selected treatment is able to prevent the absorption of water into old and damaged wood. An old wood has the disadvantage that it is dry, which means that it easily absorbs moisture from the outside environment, thus leading to a much faster degradation. The obtained value for the untreated wood, coming from

Banloc Castle (Table 22) in the water absorption test, confirms this, the untreated wood showing a much higher absorption. After applying the treatment, the absorption of water into the wood decreased significantly, which means that the consolidation solution entered and covered the gaps in the wood, thus creating a uniform protective layer that prevented water from entering the wood. This applies in the case of humidity absorption from the external environment, it is observed that the control has absorbed a percentage of humidity almost double compared to the treated sample.

Table 22. Water absorption and humidity for untreated and treated wood belonging to Banloc Castle

Sample	Water absorption (%)	Moisture (%)
Control	64.7391	15.0980
MWCNT_ZnO+PHBHV	47.1569	8.3540

✓ *Mechanical tests*

Mechanical tests have been performed in order to investigate whether the chosen treatment has the ability to improve the mechanical properties of wood in an advanced state of degradation. From the obtained results (Table 24), it can be concluded that the presence of the applied consolidation solution significantly improves the mechanical strength of the wood material. The improvement of the mechanical properties is mainly due to the impregnation of the applied treatment on the wood in order to strengthen the walls of the wooden cells and to fill the gaps in the structure of the wood material.

Table 24. Mechanical properties of untreated and untreated wood, belonging to Banloc Castle

Sample	Rebound number (Q)	Compression strength (MPa)
Control	30.3	11.8609
MWCNT_ZnO+PHBHV	32.3	13.0559

✓ *Testing the antifungal activity*

Figure 125 shows the fungal growths on the pieces of wood from Banloc Castle, at 72 hours. It is observed that the fungal filaments have grown on the surface of the samples, and the sporulation of the *Aspergillus niger* strain continues to grown. In the case of the treated sample, at 72 hours, a very slow growth is observed, the sporulation of the *Aspergillus niger* strain, being easily observed.

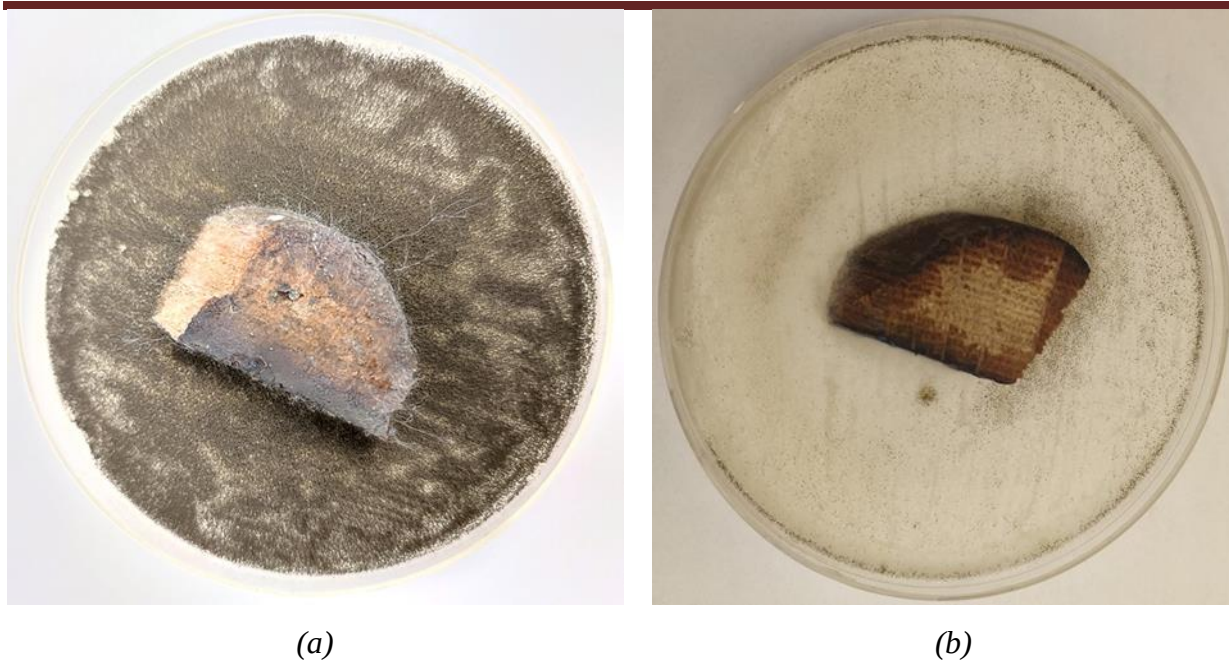


Figure 125. Images obtained after testing the antifungal activity for the untreated wood sample and treated with the solution based on 0.2% MWCNTs_ZnO + PHBHV at 72 hours

11. General conclusions, original contributions, perspectives and list of published papers

11.1. General conclusions

- ✓ In recent years, nanomaterials have been successfully applied in the restoration and consolidation of cultural objects, in order to improve the usual consolidation treatments for the protection of wood materials.
- ✓ The selection of nanomaterials with tubular morphology, such as multi-walled carbon nanotubes as materials that provide protection and consolidation of wood materials was based on the superior properties of CNTs, such as increased mechanical strength, high UV protection capacity and increased antimicrobial and antifungal activity.
- ✓ Through the investigated methods in this paper, it was demonstrated that the selected treatment (0.2% MWCNTs_ZnO + PHBHV) is suitable for the successful consolidation of young oak materials, as well as for aged and degraded oak materials.

11.2. Original contributions

The original contributions of the doctoral student can be found in all stages of the research and summarize the following important aspects:

- ✓ Carrying out a rigorous literature review on the current state of nanomaterials and tubular materials currently used as coatings for various surfaces, including natural support materials belonging to cultural heritage.

- ✓ Obtaining multi-walled carbon nanotubes by chemical synthesis. This method has the advantages that multi-walled carbon nanotubes are synthesized by a cheap and simple technique, which does not require the use of a metal catalyst or high temperatures.
- ✓ A purification step was performed using a mixture of acids in order to remove impurities.
- ✓ Different nanoparticles were attached to the surface of the obtained multi-walled nanotubes, MWCNTs_ZnO, MWCNTs_HAp and MWCNTs_Ag. The attachment of inorganic nanoparticles to the surface of nanotubes was performed *in situ* in order to obtain new nanomaterials with superior properties, compared to bulk carbon nanotubes.
- ✓ MWCNTs and MWCNTs decorated with different nanoparticles were characterized by the following investigation techniques: X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, environmental scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, Brunauer – Emmett – Teller analysis and testing the antimicrobial activity of the obtained nanosystems (by qualitative evaluation of antimicrobial activity, establishment of minimum inhibitory concentration and analysis of biofilm development).
- ✓ From the XRD analysis of the synthesized MWCNTs, the two diffraction peaks characteristic of carbon nanotubes are observed, at 25.53° and 42.86°.
- ✓ Following the attachment of nanoparticles on the nanotubes surface, it is observed that there are no changes in the structure of nanotubes as can be seen from XRD diffractograms where similar structures were observed for MWCNTs and decorated MWCNTs.
- ✓ Most decorated nanomaterials have a larger crystallite size compared to bulk nanotubes. A slight decrease in the size of the crystallite is observed in the case of MWCNTs_ZnO, and a possible explanation is due to the higher temperature in the synthesis (at higher temperatures the impurities or gases and atoms are removed, thus leading to a reduction of the crystallite).
- ✓ From Raman spectroscopy, structural defects were observed in the carbon wall caused by the formation of a nanoparticle-nanotube bond due to the displacement of the D-band after decoration.
- ✓ With the help of morphological and topographic analyzes, the size of the obtained nanotubes was determined (~ 600 nm length and diameter between 9 and 40 nm) and the nanoparticles attached to the surface of the nanotubes (with diameters of approximately 6-35 nm - HAp, 11-52 nm - ZnO and 15-30 nm - Ag).

- ✓ The chemical composition (EDX) confirmed the presence of the components after decoration: calcium, phosphorus, zinc and silver.
- ✓ An extremely important property of nanomaterials, useful and necessary in most fields is represented by the antimicrobial character. It was observed that the obtained nanocomposites showed antimicrobial activity for the investigated strains, and the best results were obtained in the case of multi-walled nanotubes decorated with ZnO nanoparticles and multi-walled nanotubes decorated with Ag nanoparticles.
- ✓ Formulation of new consolidation products based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerianate), with the addition of multi-walled carbon nanotubes or nanotubes decorated with nanoparticles.
- ✓ Solutions of different concentrations of 0.1%, 0.2% and 0.4% of MWCNT and MWCNT decorated with nanoparticles and desparate in PHBHV were obtained.
- ✓ Choosing the type of wood used to evaluate the efficiency of the consolidation products, sizing and conditioning it for a month, at a controlled temperature and humidity.
- ✓ The application of consolidation solutions based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs + PHBHV) and nanotubes decorated with nanoparticles (MWCNTs_ZnO + PHBHV, MWCNTs_HAp + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV) on wood pieces was performed by 3 different methods: immersion, brushing and spraying.
- ✓ The wood parts treated with the obtained consolidation solutions were characterized by the following techniques: consolidant retention, optical microscopy, FT-IR, WDXRF, colorimetric tests, water absorption tests, humidity tests, contact angle, mechanical tests , examination of artificial aging behavior (by artificial aging tests by exposure to UV radiation, artificial aging tests by exposure to high temperatures, artificial aging tests by exposure to humidity variations and artificial aging tests by exposure to temperature variations) and testing the antifungal activity.
- ✓ Consolidant retention test and optical microscopy confirmed that the highest consolidant retention was obtained for the samples treated by brushing.
- ✓ From the colorimetric analysis performed on the oak pieces treated with solutions based on multi-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes decorated with nanoparticles, at different concentrations, applied by 3 methods, it could be concluded that the prepared solutions do not influences the color of the samples, the total color difference reported to the control (ΔE_x) showing values below 5.
- ✓ In order to evaluate the effectiveness of the obtained treatments, both the water absorption capacity by total immersion and the moisture absorption capacity of the

untreated and treated wood samples that can be correlated with the degree of material damage were investigated.

- ✓ All treated samples showed a significant reduction in water absorption compared to the control sample, which suggests that the applied treatments were able to prevent water from entering into the wood.
- ✓ The samples treated by brushing and spraying showed the lowest values of water absorption from the environment.
- ✓ From mechanical point of view, it can be seen that the presence of the obtained solutions on the surface of the samples significantly improves the mechanical strength of wood, and the best results were obtained for samples treated with solutions MWCNTs_ZnO + PHBHV, MWCNTs_HAp + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV, by brushing.
- ✓ All wood samples treated with the obtained consolidation solutions, regardless of the concentration of the solution, the type of nanocomposites used and the method of application show values of compressive strength higher than the control.
- ✓ In order to test the behavior of accelerated aging due to internal and external environmental factors, specific artificial aging procedures were performed on wood samples: artificial aging test by exposure to UV radiation, artificial aging test by exposure to high temperatures, and the artificial aging test by exposure to temperature variations.
- ✓ Following the artificial aging test by exposure to UV radiation, it was observed that the samples treated with solutions based on MWCNTs_ZnO + PHBHV and MWCNTs_HAp + PHBHV, by brushing and spraying maintained a value of $\Delta E_x < 5$, which confirms that the presence of certain absorbent nanoparticles on the surface of nanotubes prevent the degradation of lignin under the action of UV light.
- ✓ Also, the lowest values were obtained for the samples treated with solutions with high nanocomposite concentration (0.2 and 0.4%), and the control sample showed the fastest degradation.
- ✓ Following the artificial aging test by exposure to high temperatures, it was observed that the lowest values of ΔE_x were obtained for the samples treated with MWCNTs_ZnO + PHBHV, MWCNTs_HAp + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV solutions of concentration 0.2 and 0.4% respectively.
- ✓ The lowest values of ΔE_x , following the artificial aging by exposure to temperature variations test, were obtained for the samples treated with MWCNTs_ZnO + PHBHV, MWCNTs_HAp + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV.

- ✓ The higher the value of the total color difference for the treated wood is the highest is the degradation of the wood material and, the lower is the protection capacity of the consolidating agent.
- ✓ All wood samples treated with the obtained consolidation solutions, regardless of the concentration of the solution, the type of nanocomposites used and the method of application show values of the total color difference smaller than the control, which suggests that the presence of solutions on the surface of wood materials slows down the degradation process.
- ✓ Characterization and investigation of other types of wood (beech wood and oak wood) untreated and treated with selected consolidation solutions.
- ✓ The treatments with the best results were selected for further study on beech and oak wood. Thus, the treatments based on MWCNTs + PHBHV, MWCNTs_ZnO + PHBHV and MWCNTs_Ag + PHBHV were selected, with a nanocomposite concentration of 0.2%, applied on the surface of the wood material by brushing and spraying.
- ✓ Determining the effectiveness of the selected treatments on the treated beech and fir wood samples was investigated by consolidant retention, surface examination (OM and with the help of ImageJ software), chemical composition (FT-IR, WDXRF), colorimetric tests, water absorption tests, humidity tests, contact angle, mechanical tests and artificial aging tests by exposure to humidity variations.
- ✓ The consolidate products selected for the treatment of beech and fir wood pieces do not significantly affect the color parameters of the wood materials after treatment.
- ✓ Produsele de consolidare selectate pentru tratarea pieselor de lemn de fag și brad nu afectează în mod semnificativ parametrii de culoare ai materialelor lemnoase după tratament.
- ✓ The compressive strength was improved after the application of the treatments, compared to the control.
- ✓ In the case study, a short history of Banloc Castle was made.
- ✓ Following the obtained results on the oak, fir and beech wood samples, the consolidation solution based on MWCNTs_ZnO + PHBHV was selected, with a nanocomposite concentration of 0.2%, which was applied by brushing on the samples taken from Banloc Castle.
- ✓ Samples from Banloc Castle and those treated with the selected consolidation solution were investigated by the following techniques: consolidant retention, surface examination (OM and with the help of ImageJ software), chemical composition (FT-IR, WDXRF),

colorimetric tests, water absorption tests, humidity tests, contact angle, mechanical tests, artificial aging tests by exposure to humidity variations and antifungal activity testing.

- ✓ The consolidant product used to treat the wood pieces from Banloc Castle does not significantly affect the color parameters of severely aged wood after treatment.
- ✓ Following the studies performed on oak, beech and fir wood pieces, as well as on the samples taken from Banloc Castle, it was shown that the treatment based on 0.2% MWCNTs_ZnO + PHBHV, applied by brushing is suitable for successful consolidation of young wood materials as well as aged and degraded oak wood materials.

11.3. Research perspectives

- Testing of consolidation products obtained on other types of wood materials (eg. poplar, linden and spruce) and on other types of support materials (paper, canvas).
- Synthesis and morpho-structural characterization of nanomaterials based on carbon nanotubes with multiple walls decorated with titanium dioxide nanoparticles, in order to obtain new consolidation products by dispersing them in solution based on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerianate). Applying the obtained solutions on the wood material in order to test the consolidation / restoration capacity.
- Synthesis and morpho-structural characterization of new nanomaterials based on multi-walled carbon nanotubes decorated with zinc and silver oxide nanoparticles; zinc oxide and titanium dioxide; silver and titanium oxide; and dispersing them in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerianate) solution. Applying the obtained solutions on the wood material in order to test the consolidation / restoration capacity.

11.4. List of published papers (october 2019 - september 2022)

✓ **In the field of PhD thesis:**

- ISI articles:
- **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Constantin M., Stirbescu R.M., Gheboianu A.I. (2022). Wood Surface Modification with Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Nanomaterials*, 12(12):1990. (IF= 5.076)
- **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R. (2020). Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview. *Materials*, 13(9): 2064. (IF =3.623)
- **David M.E.**, Ion R.-M., Andrei E.R., Grigorescu R. M., Iancu L., Filipescu M.I. (2020) Superhydrophobic Coatings Based On Cellulose Acetate For Pinewood Preservation. *Journal of Science and Arts*, 1(50): 171-182.

- Ion R.M., Bakirov B.A., Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Belushkin A.V., Radulescu C., Dulama I.D., Bucurica I.A., Gheboianu A.I., Stirbescu R.M., Teodorescu S., Iancu L., **David M.E.**, Grigorescu R.M. (2020). Non-Destructive and Micro-Invasive Techniques for Characterizing the Ancient Roman Mosaic Fragments. *Applied Science*, 10(11), 3781.
- **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R., Somoghi R., Frone A.N., Atkinton I., Predoana L., Nicoara A-I., Ion R.M. (2020). Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes decorated with hydroxyapatite. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 1-8. (IF= 1.869)
- Iancu L., Ion R.M., Grigorescu R.M., **David M.E.**, Ghiurea M., Vasilievici G., Stirbescu R., Dulama, I.D. (2020). Double Substituted Carbonated Hydroxyapatite for Stone Consolidation. *Journal of Science and Arts*, 3(52), 713-730.
- **David M.E.**, Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., Holban A.M., Nicoara A.I., Alexandrescu E., Somoghi R., Ganciarov M., Vasilievici G., Gheboianu A.I. (2021). Hybrid Materials Based on Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanoparticles with Antimicrobial Properties. *Nanomaterials*. 11(6):1415. (IF = 5.076)
- **David M. E.**, Ion R. M., Grigorescu R. M., Iancu L., Holban A. M., Iordache F., Nicoara A. I., Alexandrescu E., Somoghi R., Teodorescu S., Gheboianu A. I. (2022). Biocompatible and Antimicrobial Cellulose Acetate-Collagen Films Containing MWCNTs Decorated with TiO₂ Nanoparticles for Potential Biomedical Applications. *Nanomaterials*, 12(2), 239. (IF = 5.076)
- Non-ISI articles:
 - Ion R.M., Iancu L., **David M.E.**, Grigorescu R.M., Trica B., Somoghi R., Vasile S., Dulama I.D., Gheboianu A., Tincu S. (2020). Multi-Analytical Characterization of Corvins' Castle—Deserted Tower. *Construction Materials and Conservation Tests. Heritage*, 3(3), 941-964.
 - **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei E.R., Ion R.-M. Poly (3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation. (2021). *The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science*, 44(1), 34-39.
- Book chapter:
 - M. Geba, R.M. Ion, L.Iancu, R.M. Grigorescu, **M.E. David**, Conservarea artefactelor pe suport papetar, in: *Conservarea si restaurarea cartilor, manuscriselor si documentelor. Ghid de bune practici*, Cap 4, pp. 205-341, Editura Palatul Culturii, Iași, 2021.

- Patent applications:
 - “Compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu” Ion Rodica Mariana, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona-Marina, **David Mădălina-Elena**, Ion Nelu - A2020-00300 / 29.05.2020.
 - “Compoziție antifungică și antibacteriană pentru conservarea artefactelor de lemn și process de utilizare” **David Mădălina-Elena**, Ion Rodica-Mariana, Grigorescu Ramona Marina, Iancu Lorena, Călin Mariana, Ion Nelu – A2021-00140 / 29.03.2021.
 - “Nanomaterial utilizat la consolidarea elementelor decorative ale cladirilor istorice de patrimoniu și procedeu de preparare și aplicare al acestuia” Ion Rodica Mariana, Radulescu Cristina, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona Marina, Gorghiu Laura Monica, Ion Nelu, **David Mădălina Elena**, Teodorescu Sofia – A2021-00531/07.09.2021.
 - “Filme antimicrobiene din nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de dioxid de titan pentru protecția și regenerarea dermatologică” Ion Rodica Mariana, **David Mădălina Elena**, Gorghiu Laura Monica, Iancu Lorena, Grigorescu Ramona Marina, Ion Nelu - A2021–00705/23.11.2021.
- National / international conferences:
 - Iancu L., Ion R. M., Grigorescu R. M., Ghioca P. N., **David M. E.**, Andrei R. E., Somoghi R. Surface Consolidation of Model Stone Samples with Carbonated Hydroxyapatite. PRIOCHEM, XV Edition, 30 – 1 November, 2019, Bucharest, Romania.
 - Marina I., Ion R. M., **David M. E.**, Iancu L., Grigorescu R. M. Investigation of Chromatic Parameters of Some Samples from Constanta Casino. PRIOCHEM, XV Edition, 30 – 1 November, 2019, Bucharest, Romania.
 - **David M. E.**, Ion R. M., Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Shomoghi R., Frone A.N., Stirbescu R.M. Chemical Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Functionalization with Carboxylated Groups, Simpozionul Internațional “Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă” PRIOCHEM –XVI Edition, 28–30 October 2020, Bucharest, Romania.
 - **David M.E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Ion R. M. Poly(3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation, Conferință privind Știința și Ingineria Materialelor UgalMat 2020 –IX Edition, 8-9 December 2020, Galati, Romania.
 - Iancu L., Ion R.M., Grigorescu R.M., Ghioca P.N., Spurcaci B., **David M.E.**, Andrei R.E., Ghiurea M., Stirbescu R.M., Bucurica A. Carbonated Hydroxyapatite Substituted with

Magnesium for Stone Consolidation, Simpozionul Internațional “Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă” PRIOCHEM –XVI Edition, 28–30 October 2020, Bucharest, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.-M., Grigorescu R. M., Iancu L., Andrei E. R. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) based Inorganic Consolidate for Wood Protection in Cultural Heritage, International Conference on Archaeology, Cultural Heritage and History, March 30th, 2021, Alba Iulia, Romania.

- Paraschiv G.I., Ion R.-M., Grigorescu R.M., Iancu L., **David M.E.** Archaeometric investigations of medieval stone cross 1656, International Conference on Archaeology, Cultural Heritage and History, March 30th 2021, Alba Iulia, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Antimicrobial and antifungal composition for wood artifacts preservation, and process of use, 25th International Exhibition of Inventions “INVENTICA 2021” Iasi, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Iancu L., Grigorescu R.M. Decorated multi-walled carbon nanotubes dispersed in PHBHV for wood preservation, Contemporary solutions for advanced materials with high impact for society, CoSolMat, October 11th-15th 2021, Bucuresti, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Iancu L., Grigorescu R.M., Holban A.M., Somoghi R., Nicoara A. I., Spurcaci B., Gheboianu A.I. Hybrid materials based on multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles with antimicrobial properties, The International Symposium “Priorities of Chemistry for a Sustainable Development” PRIOCHEM XVIIth Edition, October 27th -29th 2021, Bucuresti, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru conservarea artefactelor de lemn, și procedeu de utilizare, Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT, 10-12 November 2021, Galați, Romania.

• Awards:

- **David M.-E.**, Grigorescu R.M., Iancu L., Andrei R. E., Ion R. M. Poly(3-HydroxyButyrate-co-3-HydroxyValerate) based Inorganic Consolidate for Firwood Preservation, Conferință privind Știința și Ingineria Materialelor UgalMat 2020 –IX Edition, 8-9 December 2020, Galati, Romania - First Prize.

- R. M. Ion, L. Iancu, R.-M. Grigorescu, **M.-E. David**, N. Ion, Compoziție de Hidroxiapatită Carbonată Co-Substituită cu Stronțiu și Zinc pentru Consolidarea Obiectivelor de Patrimoniu, Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, Cluj-Napoca, 28 Edition, Romania – Diploma of Excellence and Gold Medal.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. – Antimicrobial and antifungal composition for wood artifacts preservation, and process of use, Diploma of

Excellence and Silver Medal, 25th International Exhibition of Inventics “INVENTICA 2021” Iasi, Romania.

- **David M.-E.**, Ion R.M., Grigorescu R.M., Iancu L., Calin M., Ion N. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru conservarea artefactelor de lemn, și procedeu de utilizare, Gold medal, Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT, November 10-12, 2021, Galati, Romania.

- Ion R.M., **David M.-E.**, Gorghiu L. M., Iancu L., Grigorescu R. M., Ion N. Antimicrobial films from multi-walled carbon nanotubes decorated with titanium dioxide nanoparticles for dermatological protection and regeneration, Gold medal, Salonul Internațional INVENTCOR, IInd Edition, 16-18 December 2021, Deva, Romania.

- Ion R.M., Radulescu Cristina, Iancu L., Grigorescu R. M., Gorghiu L. M., Ion N., **David M.-E.**, Teodorescu S. Nanomaterial used to strengthen the decorative elements of historical buildings and its preparation and application process, Gold medal, Salonul Internațional IInd Edition, 16-18 December 2021, Deva, Romania.

Selective Bibliography:

1. Papadopoulos, A.N., et al., Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A review. *Nanomaterials*, 2019. 9(4): p. 607.
3. Fernando, R.H., Nanocomposite and nanostructured coatings: Recent advancements. 2009, ACS Publications.
5. Papadopoulos, A.N. and H.R. Taghiyari, Innovative wood surface treatments based on nanotechnology. *Coatings*, 2019. 9(12): p. 866.
11. Evans, P., H. Matsunaga, and M. Kiguchi, Large-scale application of nanotechnology for wood protection. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(10): p. 577.
12. Borges, C.C., et al., NANOPARTICLES-BASED WOOD PRESERVATIVES: THE NEXT GENERATION OF WOOD PROTECTION? *CERNE*, 2018. 24(4): p. 397-407.
13. Teng, T.-J., et al., Conventional technology and nanotechnology in wood preservation: A review. *BioResources*, 2018. 13(4): p. 9220-9252.
15. Bugnicourt, E., Development of sub-micro structured Composites based on an Epoxy matrix and Pyrogenic silica. 2005, INSA Lyon.
16. Xie, J., et al. Tubular nanostructured materials for bioapplications. in *Nanosensors, Biosensors, and Info-Tech Sensors and Systems* 2009. 2009. International Society for Optics and Photonics.
17. Ion, R.-M., et al., Wood preservation with gold hydroxyapatite system. *Heritage Science*, 2018. 6(1): p. 37.

18. Ion, R.-M., et al., Polymeric Micro-and Nanosystems for Wood Artifacts Preservation. New Uses of Micro and Nanomaterials, 2018: p. 73.
19. Dumitriu, I., R.-M. Ion, and R. Fierascu, Arheometria materialelor suport. 2011, Transversal.
20. Holban, A.M., A.M. Grumezescu, and E. Andronescu, Chapter 10 - Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces, in Surface Chemistry of Nanobiomaterials, A.M. Grumezescu, Editor. 2016, William Andrew Publishing. p. 301-327.
21. Saleh, H.M. and M. Koller, Introductory Chapter: Carbon Nanotubes, in Carbon Nanotubes. 2019, IntechOpen.
22. Vidu, R., et al., Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. Frontiers in systems neuroscience, 2014. 8: p. 91.
23. Yengejeh, S.I., S.A. Kazemi, and A. Öchsner, A primer on the geometry of carbon nanotubes and their modifications. 2015: Springer.
24. Scoville, C., et al., Carbon Nanotubes. Notes Lecture.
96. Shokrieh, M.M., A. Saeedi, and M. Chitsazzadeh, Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/polyester nanocomposites. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2013. 3(1): p. 20.
97. Salvetat, J.-P., et al., Mechanical properties of carbon nanotubes. Applied Physics A, 1999. 69(3): p. 255-260.
98. Yakobson, B.I. and P. Avouris, Mechanical properties of carbon nanotubes, in Carbon nanotubes. 2001, Springer. p. 287-327.
99. Kulik, A., et al., Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. 2007. p. 583-600.
110. Ray, B.C., R.K. Prusty, and D.K. Rathore, Fibrous polymeric composites: environmental degradation and damage. 2018: CRC Press.
192. Ion, R.-M., et al., Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples. Coatings, 2019. 9(4): p. 231.
278. Hrčka, R. and M. Babiak, Wood thermal properties. Wood in Civil Engineering, 2017: p. 25.
298. Winandy, J.E. and P.K. Lebow, Modeling strength loss in wood by chemical composition. Part I. An individual component model for southern pine. Wood and Fiber Science, 2001. 33(2): p. 239-254.
299. Ramage, M.H., et al., The wood from the trees: The use of timber in construction. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 68: p. 333-359.
307. Matandabuzo, M. and P.A. Ajibade, Synthesis and surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes with imidazolium and pyridinium-based ionic liquids: Thermal

- stability, dispersibility and hydrophobicity characteristics. *Journal of Molecular Liquids*, 2018. 268: p. 284-293.
310. Eman, A.M., et al., Synthesis and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated ZnO Nanocomposite.
335. Bekyarova, E., et al., Applications of carbon nanotubes in biotechnology and biomedicine. *Journal of biomedical nanotechnology*, 2005. 1(1): p. 3-17.
336. Iulianelli, G., M.B. Tavares, and L. Luetkmeyer, Water absorption behavior and impact strength of PVC/wood flour composites. 2010.
338. Hasnain, M.S., et al., Stimuli-responsive carbon nanotubes for targeted drug delivery, in *Stimuli responsive polymeric nanocarriers for drug delivery applications*. 2019, Elsevier. p. 321-344.
342. ISO, E., 12571 Hygrothermal performance of building materials and products-Determination of hygroscopic sorption properties. Brussels: European Committee for Standardization, 2013.
347. Acosta-Humánez, F., O. Almanza, and C. Vargas-Hernández, Effect of sintering temperature on the structure and mean crystallite size of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x= 0.01-0.05$) samples. *Superficies y vacío*, 2014. 27(2): p. 43-48.
349. Kumar, R., et al., Functionalized Pd-decorated and aligned MWCNTs in polycarbonate as a selective membrane for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.
350. Lin, W., et al., Assembling of carbon nanotube structures by chemical anchoring for packaging applications. 2008. 421-426.
351. Gholami, P., et al., Synthesis and characterization of ZnO-functionalized multiwall carbon nanotubes nanocomposite as NO_x gas sensor. *Research on Chemical Intermediates*, 2020. 46: p. 3911-3927.
352. Mohan, S., et al., Completely green synthesis of silver nanoparticle decorated MWCNT and its antibacterial and catalytic properties. *Pure and Applied Chemistry*, 2016. 88(1-2): p. 71-81.
356. Mohammad, M.R., D.S. Ahmed, and M.K. Mohammed, Synthesis of Ag-doped TiO_2 nanoparticles coated with carbon nanotubes by the sol-gel method and their antibacterial activities. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2019. 90(3): p. 498-509.
374. Sharma, G., W. Wu, and E.N. Dalal, *Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia. Centre Français de la Couleur*, 2005. 30: p. 21-30.

376. Ab Ghani, M.H. and S. Ahmad, The comparison of water absorption analysis between counterrotating and corotating twin-screw extruders with different antioxidants content in wood plastic composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011.
377. Mohan, A. and B. Renjanadevi, Effect of zinc oxide nanoparticles on mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol-A. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 2016. 5(6): p. 1000291.
378. Khan, M.A., et al., Preparation of PBS/PLLA/HAP Composites by the Solution Casting Method: Mechanical Properties and Biocompatibility. *Nanomaterials*, 2020. 10(9): p. 1778.
379. Iqbal, M., et al., Starch-Capped Silver Nanoparticles Impregnated into Propylamine-Substituted PVA Films with Improved Antibacterial and Mechanical Properties for Wound-Bandage Applications. *Polymers*, 2020. 12(9): p. 2112.
380. Rozilah, A., et al., The Effects of Silver Nanoparticles Compositions on the Mechanical, Physiochemical, Antibacterial, and Morphology Properties of Sugar Palm Starch Biocomposites for Antibacterial Coating. *Polymers*, 2020. 12(11): p. 2605.
382. Bianco, A., K. Kostarelos, and M. Prato, Applications of carbon nanotubes in drug delivery. *Current opinion in chemical biology*, 2005. 9(6): p. 674-679.
387. Castelul Banloc, https://ro.wikipedia.org/wiki/Castelul_Banloc, accesat la data de 15 Noiembrie 2021.
388. Chieffo, N., et al., Seismic vulnerability assessment of a romanian historical masonry building under near-source earthquake. 2020.
389. Mosiu, A., et al., The Importance of Interconnection Between Different Disciplines in the Restoration Process. 2021, EasyChair.
390. Conacul de la Banloc, domeniul vechi de peste 200 de ani care a fost cumpărat cu o sumă imensă de principesa Elisabeta. Ce valori au dispărut de acolo în perioada comunistă, *Press Alert.ro*, <https://www.pressalert.ro/2017/01/conacul-de-la-banloc-domeniul-vechi-de-pest-200-de-ani-care-fost-cumparat-cu-o-suma-imensa-de-principesa-elisabeta-ce-valori-au-disparut-de-acolo-perioada-comunista-foto/>, mai multe detalii 27 Noiembrie 2021.
391. Covaci, R., *La Commune de Banloc—Étude de Géographie Historique*. 2010.
392. Chieffo, N., et al., The effect of ground motion vertical component on the seismic response of historical masonry buildings: The case study of the Banloc Castle in Romania. *Engineering Structures*, 2021. 249: p. 113346.
394. IUBITE CITITOR, <https://fdocumente.com/document/iubite-cititor-web-view-iubite-cititor-poate-eti-surprins-de-toate-afirmaile.html>, accesat la data de 27 Noiembrie 2021.
395. Castelul din Banloc, Primăria Banloc - județul Timiș, <https://www.primaria-banloc.ro/turism/informatii-turistice/castelul-din-banloc>, accesat la data de 27 Noiembrie 2021.

