



**INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE-BUCUREȘTI**

THE RESEARCH-DEVELOPMENT NATIONAL INSTITUTE FOR TEXTILE AND LEATHER

**SUCURSALA - INSTITUTUL DE CERCETARE PIELARIE - INCALTAMINTE
DIVISION - LEATHER AND FOOTWEAR RESEARCH INSTITUTE**



SISTEM INTELIGENT PENTRU ANALIZA SI DIAGNOZA OBIECTELOR DE PATRIMONIU PE BAZA DE COLAGEN (COLLAGE)

**Etapa I / 2012 Sisteme inovative pentru investigarea și pentru detecția automată
a stabilității termice a materialelor colagenice**

Contract nr. 224/2012

Director Sucursala ICPI
Dr ing. Luminita Albu

Director Proiect
Dr ing. Elena Badea

Decembrie 2012

Finanțare: M.Ed.C. – PN II
Autoritate contractantă: [Unitatea](#) Executivă pentru Finanțarea
Învățământului Superior, Cercetării,
Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)
Contractor: **INCDTP ICPI Bucuresti**

Consortiul COLLAGE este constituit din:

CO – Institutul National de Cercetare-Dezvoltare Textile-Pielarie, Sucursala Institut de Cercetare Pielarie-Incaltaminte (INCDTP-ICPI), Bucuresti

P1 – Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrica ICPE-CA (ICPE-CA)

P2 – Muzeul National de Istorie a Romaniei (MNIR)

P3 – Universitatea Politehnica Bucuresti (UPB)

P4 – Mira Telecom S.R.L. (Mira)

Colaboratori externi (conform cererii de finantare):

Prof. R. Larsen, The Royal Danish *Academy of Fine Arts, Schools of Architecture, Design and Conservation*, Copenhagen, DK

Prof. M. Schreiner, Academy of Fine Arts, Institute of Science and Technology in Art, Vienna, AT

Dr. M. Odlyha, Birkbeck College, University of London, UK

Prof. G. Della Gatta and Prof. A. Vitale Brovarone, University of Turin, IT

Prof. Hannelore Roemich, Conservation Center, Institute of Fine Arts, New York University, USA

Index

A. Raport științific si tehnic

A.1 Rezumatul etapei

A.2 Activitățile Etapei I (conform Anexei II a Contractului de finantare Nr 224/2012)

A.3 Diseminarea rezultatelor

B. Indicatori de rezultat

A. Raport științific si tehnic

A.1 Rezumatul etapei

În Europa și în întreaga lume apărarea patrimoniului cultural a devenit un instrument strategic pentru dezvoltarea și implementarea intereselor sociale în numeroase domenii ale culturii și ale activității economice, cum ar fi turismul cultural și industria spectacolelor, jucând astfel un rol important în piața locurilor de muncă. În acest domeniu, cercetarea științifică aplicată joacă un rol cheie prin promovarea cuplării sinergetice între institute de cercetare, universități, IMM-uri, industrie, sisteme de management integrat și utilizatori. Transferul științific și tehnologic din arii diverse cum ar fi chimia, fizica, farmacia, medicina, ICT, inginerie, are ca scop obținerea de produse și servicii inovative cu potențial ridicat de a satisface nevoile utilizatorilor.

Prezentul contract de cercetare porneste de la rezultatele obținute într-o serie de proiecte de cercetare naționale și europene desfășurate în ultimii 12 ani, proiecte în care au fost elaborate procedee de aplicare a metodelor de analiză termică, de spectroscopie IR, spectrometrie NMR, microscopie termică și microscopie electronică de baleiaj pentru caracterizarea materialelor pe bază de collagen (collagen pur, pergamente, piei) și au fost investigate peste 200 de astfel de materiale noi, precum și peste 400 de materiale de patrimoniu. Scopul contractului COLLAGE este acela de a furniza un sistem inteligent pentru analiza și diagnosticul obiectelor de patrimoniu pe baza de collagen. Pentru atingerea acestui obiectiv vor fi dezvoltate următoarele obiective principale:

- 1) Sistem automat de măsurare „imageMHT” pentru detectarea activității de contracție a fibrelor de collagen (imageMHT) constituit prin integrarea unei noi micro-placute cu încălzire programată și a unui software original pentru procesarea imaginilor.
- 2) Sistem inteligent de analiză și diagnostic „CLEAR” a materialelor collagenice de patrimoniu bazat pe crearea unei baze de date analitice capabilă să coreleze rezultate obținute prin analiza termică (DSC, TG, DMA, microscopie termică MHT), spectroscopie FTIR, spectrometrie unilaterală NMR și microscopie electronică de baleiaj (SEM).
- 3) Protocoale analitice pentru caracterizarea materialelor collagenice care să permită standardizarea metodelor de analiză și diagnostic și compararea datelor obținute în laboratoare diverse.
- 4) Protocoale cantitative pentru clasificarea materialelor collagenice de patrimoniu în funcție de nivelul de deteriorare.

Obiectivele etapei curente de execuție sunt următoarele:

1. Sistematizarea datelor analitice deja existente obținute de către partenerii Consorțiului în proiecte de cercetare precedente.
2. Materiale collagenice (pergament și piele) obținute prin metode ecologice tradiționale și îmbunătățite.
3. Materiale collagenice îmbătrânite în mod accelerat obținute în urma unor tratamente de îmbătrânire accelerată în condiții determinate de umiditate relativă, temperatura și iradiere UV.
4. Specificațiile, cerințele și arhitectura blocului hardware a sistemului de analiză automatizată de tip MHT (Micro Hot Table).
5. Model funcțional și experimental al platformei software pentru analiza și diagnoza asistată CLEAR.

A.2 Activitățile Etapei I (conform Anexei II a Contractului de finanțare Nr 224/2012)

Activitate I.1 Sistematizarea datelor analitice

Au fost sistematizate rezultatele analitice (TG, DSC, DMA, MHT, FTIR, FTIR/ATR și SEM) obținute de către partenerii Consorțiului în proiecte de cercetare precedente¹ în scopul creării bazei de date necesară implementării platformei software CLEAR pentru analiză și diagnoză asistată (Activitatea I.8). De asemenea, această bază de date va constitui un serviciu web pus la dispoziția utilizatorilor pe Internet și va reprezenta un instrument versatil, simplu de utilizat și extrem de util atât producătorilor de materiale pe bază de collagen, precum și restauratorilor și conservatorilor obiectelor de patrimoniu din pergament și piele.

Pentru toate datele analitice enumerate sunt în curs de completare fișiere excel standardizate. În aceste fișiere se completează, pentru materialele noi, cele imbatranite artificial, precum și pentru materialele de patrimoniu, o serie de câmpuri care se regăsesc în schema bazei de date CLEAR prezentată la Activitatea I.8:

Protocoale analitice

Analiza DSC a probelor de piele/pergament imersate în apă

Condițiile în care se efectuează aceste analize sunt:

- aparat DSC 204 F1 Phoenix- Produs de firma NETZSCH–Germania;
- proba este imersată în apă, în creuzetul de Al, închisă ermetic în acesta și stocată min 24 h;
- domeniul de temperatură: 25 ... 90⁰C;
- gaz protectiv: azot cu puritatea 99,999% (debit 70 ml.min⁻¹);
- curent de azot cu puritatea 99,999% (debit 20 ml.min⁻¹);
- viteza de încălzire 10 K.min⁻¹;
- masa probei: 1 – 6 mg.

Analiza DSC a probelor de piele, în curent de azot

Condițiile în care se efectuează aceste analize sunt:

- aparat DSC 204 F1 Phoenix- Produs de firma NETZSCH–Germania;
- domeniul de temperatură: 25 - 280⁰C;
- gaz protectiv: azot cu puritatea 99,999% (debit 70 ml.min⁻¹);
- curent de azot cu puritatea 99,999% (debit 20 ml.min⁻¹);
- viteza de încălzire 10 K.min⁻¹;
- masa probei: 1-5 mg.

În Figura 1 este ilustrată curba DSC tipică pentru un material pe bază de collagen (pergament nou sau vechi (istoric), piele nouă, veche (istorică) sau etnografică) analizat în exces de apă. Astfel de curbe DSC au fost raportate în o serie de lucrări publicate de Budrugaec și colab.² Temperatura la care începe denaturarea în apă ($T_{initial}^{extr}$) este practic egală cu temperatura de contracție (T_s) și este o măsură a gradului de reticulare a unui material pe bază de collagen.

¹ Improved Damage Assessment of Parchment IDAP, 2003-2005 (FP5, EVK4-CT-2001-00061)

Old Parchment: Evaluation, Restoration and Analysis OPERA, 2006-2010 (Piedmont Region, Italy, CIPE 2004: D39). <http://www.operaparchment.it/>

Multidisciplinary studies on establishing the deterioration mechanisms in historical and cultural parchment documents PERGAMO, 2006-2008 (CEEX 1165/2006).

Durable materials and technologies for leather cultural heritage objects conservation and restoration, to ensure viable cultural inheritance at community level PEL-RESTAURO, PN 91-012, 2007-2010.

Techniques for investigation, assessment, conservation and restoration of ethnographic collagenous materials ETNO-PEL PN 92089, 2008-2011

The influence of environmental factors in the conservation of collagen-based museum objects, Bilateral research project between INCSTEP-ICPI and Institute of Science and Technology in Art, Vienna, CB 227/2009, 2009-2010,

² P. Budrugaec, L. Miu, Effect of accelerated thermal ageing on the thermal behaviour of the recently made parchments, J. Therm. Anal. Calorim., 94, 2008, pp. 335-342.

P. Budrugaec, L. Miu, M. Soukova, The damage in the patrimonial books from Romanian libraries. Thermal analysis methods and scanning electron microscopy, J. Therm. Anal. Calorim., 88, 2007, pp. 693-698.

V. Plăvan, M. Giurginca, P. Budrugaec, M. Vîlsan, L. Miu, Evaluation of the physico-chemical characteristics of leather samples of some historical objects from Kiev, Rev. Chim. (Bucharest), 61, 2010, pp. 627-631.

În Figura 2 este ilustrată curba DSC tipică pentru un material pe bază de collagen (pergament nou sau vechi (istoric), piele nouă, veche (istorică) sau etnografică) analizat în curent de azot. Astfel de curbe DSC au fost raportate în o serie de lucrări publicate de Budrugaec și colab.³, precum și de alți autori.⁴

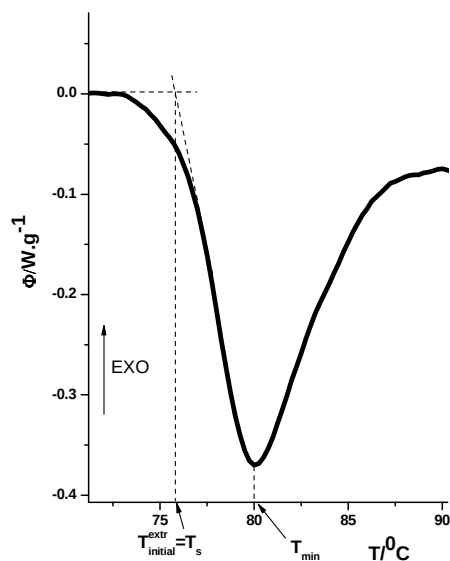


Figura 1 Curbă DSC tipică pentru un material pe bază de collagen imersată în apă.

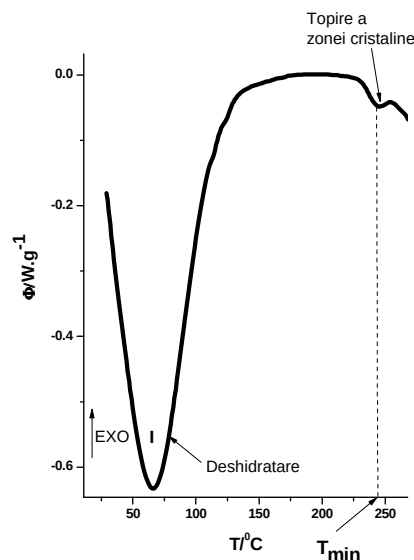


Figura 2. Curbă DSC tipică pentru un material pe bază de collagen analizat în curent de azot

La încălzirea progresivă a unei probe de material pe bază de collagen au loc succesiv două tipuri de procese, și anume:

- (i) în intervalul 50°C - 120°C un prim proces endoterm, ce constă în deshidratarea probei;
- (ii) în intervalul 120°C - 280°C, unul sau două procese endoterme cu valoare absolută a entalpiei mai mică decât cea a procesului de deshidratare.

Existența proceselor endoterme se explică prin modelul bifazic cristalin-amorf al materialului pe baza de collagen.⁵ Conform acestui model, tripla-elice α prezintă o parte cristalină înglobată într-o matrice collagenică amorfă. În consecință, minimul endoterm al acestui proces este asociat cu "topirea" zonei cristaline.

Analize simultane TG+DTG+DSC

Condițiile de efectuare a analizelor termice simultane TG/DTG +DSC sunt următoarele:

- aparat STA 409 PC Luxx, produs de firma Netzsch – Germania;
- domeniul de temperatură : temperatura camerei 25°-700° C ; creuzete de Pt-Rh;
- material de referință: Pt-Rh (creuzet gol);
- atmosfera : aer – static;
- viteza de încălzire liniară: 10 K.min⁻¹ ; masa fiecărei probe: 5 – 12 mg.

³ P. Budrugaec, L. Miu L, The suitability of DSC method for damage assessment and certification of historical leathers and parchments, J. Cultural Heritage, 9, 2008, pp. 146-153.

⁴ Y. Okamoto, K. Saeki, *Phase transition of collagen and gelatin*. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, Band 194-Heft 2, 1964, pp. 124.

A-Lac Nguyen, The Vu Bant, G. L. Wilkes, *The dynamic mechanical, dielectric and melting behaviour of reconstructed collagen*, Biopolymers, 13, 1974, pp. 1023-1037.

V. Samoilan, J. Dandrirand-Lods, A. Lamure, E. Maurel, C. Lacabanne, G. Gerosa, A. Venturini, D. Casarotto, L. Gherardini, M. Spina, *Thermal analysis characterization of aortic tissues for cardiac valve bioprotheses*, Inc. J. Biomed. Mater. Res., 46, 1999, pp. 531-538.

K. Pietrucha, Changes in denaturation and rheological properties of collagen-hyaluronic acid scaffolds as a result of temperature dependencies, Intern. J. Biological Macromolecules, 36, 2005, pp. 299-304.

⁵ C. Popescu, P. Budrugaec, F.J. Wortmann, L. Miu, D. Demco, M. Baias, Assessment of collagen-based materials which are supports of cultural and historical objects, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 976–982.

Budrugaec P., Badea E. Della Gatta G., Miu L., Comănescu A. DSC study of deterioration caused by environmental chemical pollutants to parchment, a collagen based material, Thermochim. Acta, 500, 51-62 (2010).

În Figura 3 este ilustrată termograma (ansamblul curbelor TG, DTG și DSC) tipică pentru materialele pe bază de collagen analizate termic: pergamente noi și vechi (istorice), piei noi și vechi (istorice). Astfel de termograme au fost raportate în o serie de lucrări publicate sau comunicate.⁶

Se constată că la încălzirea progresivă a unei probe de matrice suport de piele, în domeniul de temperatură 25 °C – 700 °C, au loc trei procese succesive principale, și anume:

(i) procesul I, endoterm, cu pierdere de masă, ce are loc în domeniul de temperatură 20 °C – 150 °C . Acest proces constă în deshidratarea sortului de piele analizat.

(ii) procesul II, exoterm, cu formare de produși volatili, ce este primul proces de termo-oxidare;

(iii) procesul III, exoterm, cu formare de produși volatili, ce este al doilea proces de termo-oxidare.

Parametrii caracteristici proceselor puse în evidență în termograme sunt:

a. Pentru procesul de deshidratare (procesul I):

- pierderea procentuală de masă în proces ($\% \Delta m$);
- temperatura corespunzătoare minimului DTG ($T_{\min}^{DTG}$) ce este temperatura la care viteza de deshidratare este maximă;
- temperatura corespunzătoare minimului endoterm DSC ($T_{\min}^{DSC}$).

b. Pentru primul proces de termo-oxidare (procesul II):

- pierderea procentuală de masă în proces ($\% \Delta m$);
- temperatura corespunzătoare minimului DTG ($T_{\min}^{DTG}$), ce este temperatura la care viteza de oxidare este maximă;
- temperatura corespunzătoare maximului exoterm DSC ($T_{\min}^{DSC}$);
- viteza procesului la $T = T_{\min}^{DTG}$, $V = - \left(\frac{d\% \Delta m}{dt} \right)$;

c. Pentru al doilea proces de termo-oxidare (procesul III):

- pierderea procentuală de masă în proces ($\% \Delta m$);
- temperatura corespunzătoare minimului DTG ($T_{\min}^{DTG}$), ce este temperatura la care viteza de oxidare este maximă;
- temperatura corespunzătoare maximului exoterm DSC ($T_{\min}^{DSC}$).

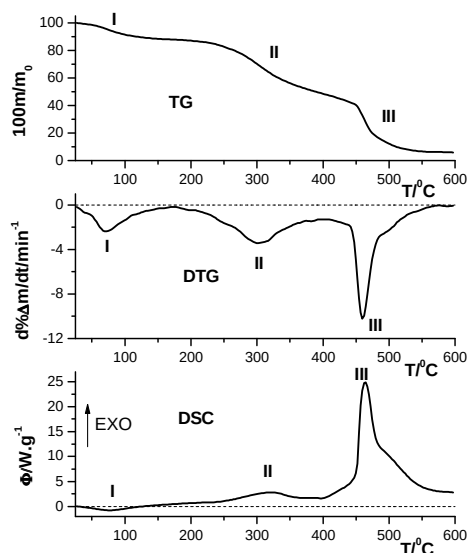


Figura 3. Curbe TG, DTG și DSC tipice, pentru degradarea termică neizotermă a unui material pe bază de collagen

⁶ P. Budrugaec, L. Miu, V. Bocu, F. J. Wortmann, C. Popescu, *Thermal degradation of collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects*, J. Therm. Anal. Calorim., 72, 2003, 1057-1064.

C. Popescu, P. Budrugaec, L. Miu, C. Idițoiu, F. J. Wortmann, *Thermal analysis of patrimonial leather objects*. 30th Aachen Tehtile Conference, Aachen-Germany, 2003.

P. Budrugaec, L. Miu, C. Popescu, F. J. Wortmann, *Identification of collagen-based materials that are supports of cultural and historical objects*, J. Therm. Anal. Calorim., 74, 2004, 975-985.

Analiza mecanică dinamică (DMA)

Condițiile de efectuare a analizelor DMA sunt următoarele:

- aparat DMA Q800 produs de firma TA Instruments - SUA;
- domeniul de temperatură : temperatura camerei 25° - 260° C; clemă de întindere;
- atmosfera: aer static;
- viteza de încălzire liniară (conform programului de temperatură stabilit) : 3 K.min⁻¹ ;
- frecvență: 1Hz; deformare: 0,02%

În figura 4 sunt arătate curbele modulului elastic (E'), modulului vâscos (E''), factorului $\tan \delta$ (E''/E') și a lungimii (L), tipice pentru pergamente. Se constată că la încălzirea progresivă a unei probe de pergament în domeniul de temperatură 25 °C – 260 °C, au loc următoarele procese: (i) o descreștere inițială a E' datorită deshidratării, urmată de (ii) o ușoară creștere sau un palier, apoi (iii) o descreștere continuă până în jur de 200 °C și în final (iv) o cădere rapidă a modulului către o valoare apropiată de zero, cauzată de denaturarea (topirea) zonei cristaline a collagenului.

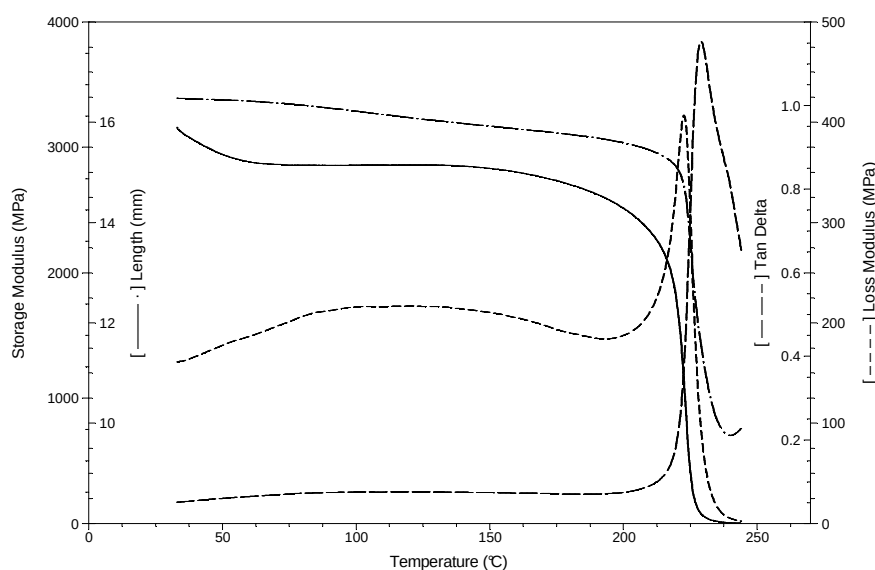


Figura 4. Curbele modulului elastic (storage modulus, E'), modulului vâscos (loss modulus, E''), factorului $\tan \delta$ (Tan delta) și a lungimii (length, L), tipice pentru pergamente.

Pentru pieile noi, curbele arată diferit (Figura 5). În cazul tipic al unei piei noi, modulul elastic crește ușor până la 180 – 200 °C, apoi crește rapid, atingând un maxim în jur de 225 – 240 °C, după care urmează o scădere datorată denaturării. În final, se constată o nouă creștere a modulului. Curbele pentru pieile vechi sunt foarte variate, având forme intermediare între cele 2 cazuri tipice de mai sus.⁷

Parametrii caracteristici ai proceselor puse în evidență în curbele DMA sunt:

- temperatura punctului de inflexie al modulului E' corespunzător descreșterii datorate denaturării ($T_{E' \text{ infl}}$)
- temperatura corespunzătoare maximului modulului E' ($T_{E' \text{ max}}$)
- temperatura corespunzătoare maximului modulului E'' ($T_{E''}$)
- temperatura corespunzătoare maximului $\tan \delta$ ($T_{\tan \delta}$)
- valoarea inițială a modulului E' (E'_{init})
- valoarea maximă a modulului E' (E'_{max})
- descreșterea lungimii probei corespunzătoare procesului de denaturare ($\% \Delta L$)

⁷ M. Odlyha, N.S. Cohen, G.M. Foster, A. Aliev, E. Verdonck, D. Grady, Dynamic mechanical analysis (DMA), ¹³C solid state NMR and micro-thermomechanical studies of historical parchment, J. Therm. Anal. Calorim., 71 (2003) 939–951.

A. Cucos, P. Budrugaec, L. Miu, S. Mitrea, G. Sbarcea, Dynamic mechanical analysis (DMA) of new and historical parchments and leathers: Correlations with DSC and XRD, Thermochim. Acta, 516 (2011) 19–28.

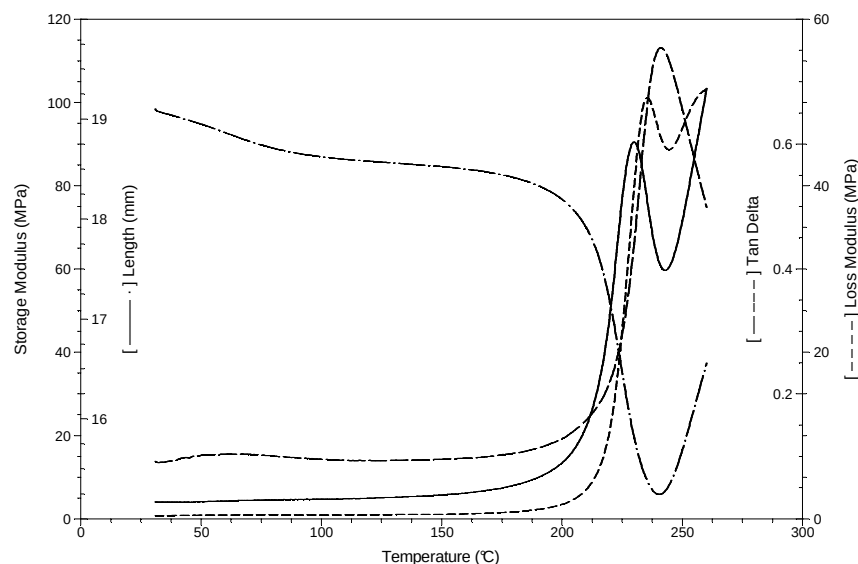


Figura 5. Curbele modulului elastic (storage modulus, E'), modulului vâscos (loss modulus, E''), factorului $\tan \delta$ (Tan delta) și a lungimii (length, L), tipice pentru piei noi.

Micro calorimetria cu scanare diferențială (micro DSC)

Condițiile în care se efectuează aceste analize sunt:

- aparat micro DSC III, SETARAM, Franta;
- proba este imersată în soluție tampon cu pH = 5 direct în creuzetul de masura, închisă ermetic și stocată 2 h la 5°C;
- domeniul de temperatură: 5°C - 90°C;
- curent de azot cu puritatea 99,999% (debit 20 ml.min⁻¹);
- viteza de încălzire 0.1 K.min⁻¹;
- masa probei: 2 – 4 mg.

Micro DSC este o metodă care oferă un răspuns integral, relevant pentru întreaga masă a probei și furnizează atât rezultate explicative cât și cantitative. Informațiile obținute dezvăluie schimbările induse de procesele de îmbătrânire și deteriorare în structura pergamentului prin determinarea energiei necesare ruperii structurii collagenului. Acest fenomen este numit denaturare termică și energia sa se măsoară din aria picului DSC (Figura 6a). Energia de denaturare termică este proporțional legată de cantitatea forțelor care stabilizează structura collagenului. În consecință, cu cât o probă este mai denaturată, cu atât energia necesară pentru ruperea collagenului conținut este mai mică (Figura 6b). Pergamentele nedeteriorate prezintă picuri ascuțite, cu o valoare a parametrului $\Delta T_{1/2} \approx 5^\circ\text{C}$. În timpul deteriorării, structura pergamentelor este perturbată în mod progresiv, collagenul nativ transformându-se într-un amestec de structuri mai puțin stabile care corespund diverselor populații de collagen caracterizate de stabilitate termică T_d . Pe măsura ce numărul populațiilor de collagen crește, iar stabilitatea lor termică se reduce picul DSC devine mai larg, mai scurt și se deplasează către temperaturi mai scăzute. Acest proces este ilustrat de picurile de denaturare DSC ale unei serii de pergamente noi expuse la încălzire în atmosfera umedă (80 °C și 80% RH), pentru perioade de timp crescătoare (Figura 6b). Calitatea și cantitatea populațiilor de collagen cu stabilități termice diferite variază în timp în funcție de expunerea la factorii de mediu.

Studiile precedente au arătat că energia de denaturare a pergamentelor vechi este întotdeauna mai mică sau mult mai mică decât cea a unui pergament nedeteriorat, în timp ce stabilitatea lor termică, T_d , poate fi mai mică sau mai mare. Se poate deci considera stabilitatea termică drept un criteriu de discriminare pentru clasificarea pergamentelor istorice în două clase, indiferent de nivelul lor de deteriorare, care în mare parte depinde de energia de denaturare. Pergamentele pentru care mai mult de 50% din collagen prezintă $T_d \geq 48^\circ\text{C}$ sunt caracterizate de o bună stabilitate termică și structurală. Acestea au fost stabilizate în cursul îmbătrânirii prin procese de reticulare. Pergamentele pentru care mai mult de 50% din collagen prezintă $T_d < 48^\circ\text{C}$ sunt instabile, iar pe măsură ce T_d descrește stabilitatea lor termică și structurală descrește în mod abrupt, expunându-le riscului de denaturare ireversibilă în prezența umidității. În cazul acestor pergamente mecanismelor de destructurare, de exemplu hidroliza și oxidarea distructivă, au avut o

prevalență majoră față de mecanismele de reticulare.⁸ Figura 7 ilustrează comportamentul termic a două legături istorice în pergament.

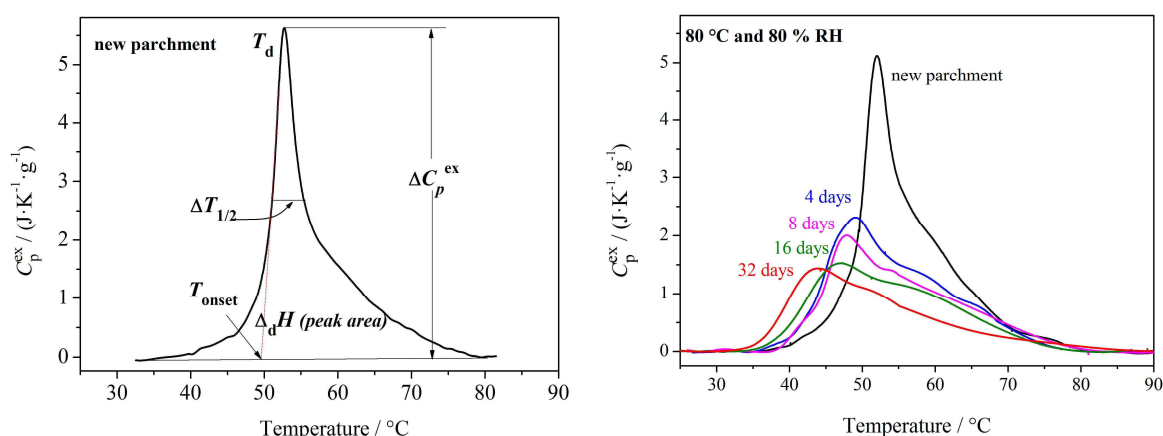


Figura 6. (a) Curbă tipică DSC de denaturare termică pentru un pergament nou, nedeteriorat, din piele de vițel. (b) Picuri DSC pentru o serie de pergamente expuse la 80 °C și 80% RH pentru perioade de timp din ce în ce mai lungi care prezintă o alterare progresivă: lărgire, micșorare și deplasare către temperaturi mai mici.

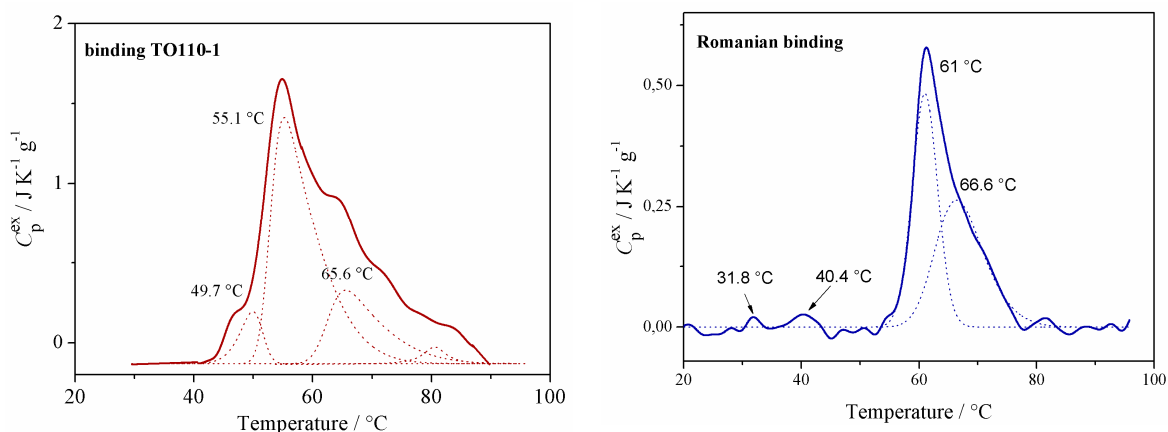


Figura 7. Separarea prin deconvoluția matematică a populațiilor de collagen cu stabilitate termică distinctă. Picurile mici care apar la temperaturi în jur de 40 °C și 30 °C reprezintă collagenul pre-gelatinizat și respectiv gelatinizat.

Modul de interpretare a datelor micro DSC și procedeul de evaluare cantitativă a deteriorării este ilustrat în Della Gatta G., Badea E., Saczuk M., Odlyha M., Larsen R. *Sustainable preservation of historical parchments*, Chimica e Industria, International Journal of the Italian Society of Chemistry, 4, 106-111 (2010).

Microscopia electronica cu baleiaj (SEM)

SEM este o tehnică de imagine micro-invazivă, ne-distructivă de înaltă rezoluție, care permite examinarea caracteristicilor morfologice ale suprafeței pergamentului la scară micro- și mezoscopică. Evaluarea gradului de deteriorare se bazează pe identificarea prezenței a două criterii morfologice principale: (i) persistența

⁸ Badea E., Della Gatta G., Budruga P. Characterisation and evaluation of the environmental impact on historical parchments by DSC, J. Therm. Anal. Calorim. 104/2, 495-506 (2011).

Badea E., Vetter W., Petroviciu I., Carsote C., Miu L., Schreiner M., Della Gatta G., How parchment responds to temperature and relative humidity: a combined micro DSC, MHT, SEM and ATR-FTIR study, in Proceedings Book of ICAMS 2012, Certex Publishers, ISSN 2068-0783, 27-29 September, 2012, Bucharest, p. 487-492.

rețelei de fibre și (ii) aspectul sticlos și/sau granular al suprafeței pergamentului.⁹ Având în vedere heterogenitatea ridicată a suprafeței pergamentelor, pentru detalierea fiecărui criteriu au fost identificați patru markeri specifici, după cum urmează: (i) fibre cu contururi clare (pergament nedeteriorat); fibre umflate și rotunjite (pergament ușor deteriorat); fibre contractate cu aspect globular incipient (pergament cu un grad mediu de deteriorare); fibre fragmentate (pergament foarte deteriorat); (ii) suprafețe cu aspect fuzionat/topit (pergament nedeteriorat); suprafețe sticloase (pergament ușor deteriorat), suprafețe sticloase, cu fisuri (pergament cu un grad mediu de deteriorare), suprafețe sticloase cu straturi detașate (pergament foarte deteriorat) (Figurile 8 și 9).

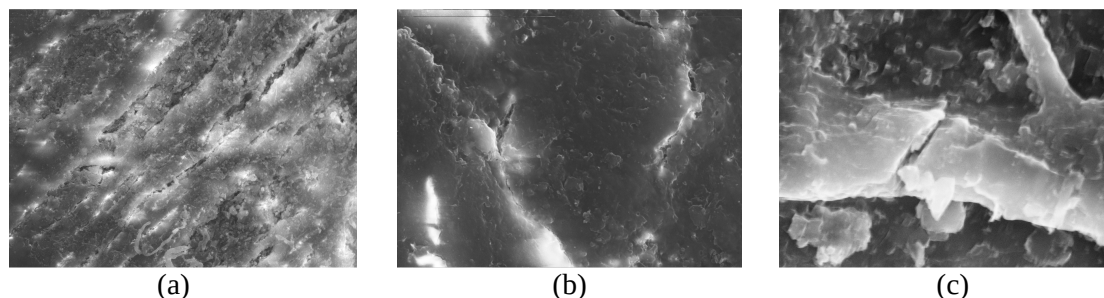


Figura 8. Imagini SEM cu mărire crescătoare ilustrând (a) umflarea fibrelor și aspectul general de “topit” (500 x), (b) suprafețe extinse cu aspect sticlos (1000 x) și (c) o fibră contractată și fragmentată (2000 x)

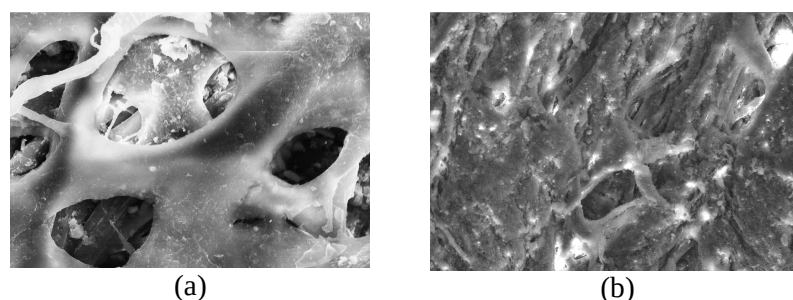


Figura 9. Imagini SEM (500 x) ilustrând deteriorări majore ale suprafeței stratului superficial cu persistența structurii fibrilare sub suprafața deteriorată cu aspect de tip sticlos (glassy) și topit (melt-like)

Activitate I.2 Realizare materiale colagenice noi prin metode ecologice traditionale si imbunatatite

Pentru elaborarea și realizarea materialor colagenice noi s-au utilizat metode ecologice traditionale și imbunatatite,¹⁰ astfel încât pieile și pergamentele obținute să respecte cerințele necesare în restaurarea obiectelor de patrimoniu. S-a consultat o bibliografie specifică privind metodele vechi de prelucrare, tipurile de agenți de tabacire utilizați, cât și operațiile fizico-mecanice specifice acestui meșteșug. S-au selectat două tehnologii cadru de prelucrare a pieilor și două tehnologii cadru de prelucrare a pergamentului. Materialele utilizate în tabacire au fost selectate din clase diferite (extracte tanante vegetale de tip pirogalolic și de tip pirocatehnic). În tehnologia de prelucrare a pergamentului s-au utilizat cantități diferite de agenți de

⁹ Della Gatta G., Badea E., Ceccarelli R., Usacheva T., Mašić A. Assessment of damage in old parchments by DSC and SEM, J. Therm. Anal. Calorim. 82, 637-649 (2005).

Badea E., Miu L., Budrugaec P., Giurginca M., Mašić A., Badea N., Della Gatta G. Study of deterioration of historical parchments by various thermal analysis techniques, complemented by SEM, FTIR, UV-vis-NIR and unilateral NMR investigations, J. Therm. Anal. Calorim. 91, 17-27 (2008).

¹⁰ Miu L., Giurginca M., Budrugaec P., Carșote C., Badea E. Documente Medievale pe Pergament: Evaluare și Investigare”, Editura Certex, București (2007).

Miu L. et al. Obiecte de patrimoniu din piele și pergament, Oscar Print, București (2011), Editia a 2-a revazuta și adaugita.

deparare și de peptizare, variindu-se și timpul de desfășurare al operațiilor. Proprietățile fizico-mecanice și chimice a semifabricatelor realizate s-au pus în evidență prin caracteristicile fizico-mecanice și chimice.

Rezultatele obținute sunt comparabile pe cele două tipuri de piei și pe cele două tipuri de extracte tanante vegetale, încadrându-se în caracteristicile chimice (umiditate, substanțe grase extractibile, cenușă totală, azot total, substanță dermică, substanțe solubile totale, substanțe solubile minerale, substanțe solubile organice, cenușă insolubilă, pH-ul extractului apos, temperatura de contracție) și fizico-mecanice (rezistența la: alungire, tracțiune, sfasiere) specifice pieilor destinate activității de restaurare din domeniul muzeistic, conform rapoartelor de încercări.

Cerere de brevet nr. pentru invenția cu titlul: ***Pergamente destinate în restaurarea documentelor de patrimoniu și procedeu de realizare a acestora***

Activitate I.3 Elaborarea și realizarea unor procedee de îmbătrânire accelerată în condiții de umiditate relativă, temperatura și iradiere luminoasă

Probe de pergament și piele noi preparate de INC-DTP-ICPI utilizând diferite animale (oaie, capră, vițel) și metodele menționate la Activitatea I.2 au fost supuse tratamentului de îmbătrânire artificială în condiții de mediu controlate. Condițiile de expunere au fost alese astfel încât rezultatele obținute să completeze informațiile obținute în proiecte europene precum IDAP și OPERA coordonate de School of Conservation din Copenhaga și de Universitatea din Torino;^{11,12}

Factorii ambientali selecționați sunt: $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$; $RH = 30\%$; iradiere luminoasă = 4000 lxh. Durata tratamentelor de îmbătrânire este $t = 8, 16, 32$ și 64 zile. Doza de iradiere a fost calculată astfel încât să permită atingerea valorii LO_{100} corespunzătoare dozei acumulate în 100 de ani de expunere la doza zilnică de radiație după 64 zile.

Tratamentele au fost realizate în camera climatică Binder model APH Line KBF-ICH din dotarea MNIR.

Tratamentul de îmbătrânire se va repeta în condiții de temperatură și de umiditate fluctuante pentru studierea efectului fluctuațiilor pe termen scurt asupra cineticii proceselor de deteriorare.

Probe pergament

4 probe de pergament au fost divizate în câte 4 sub-probe cu dimensiunea de (3 x 1) cm și expuse la factorii ambientali menționați.

Pentru studierea influenței zonei anatomice asupra caracteristicilor fizico-chimice și mecanice ale pergamentului, precum și a comportamentului acestuia la îmbătrânire unul dintre pergamentele noi din piele de capră a fost divizat în 6 probe, iar fiecare dintre aceste probe a fost apoi împărțită în trei benzi cu dimensiunea de (4 x 8) cm astfel încât să permită expunerea la cicluri succesive de îmbătrânire artificială (Figura 10). Cate una dintre cele 3 sub-probe a fost expusă la $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$; $RH = 30\%$; 4000 lxh; $t = 64$ zile, urmând ca celelalte sub-probe să fie expuse la cicluri de îmbătrânire în condiții de T și RH fluctuante.

Probe piele

6 probe de piele obținute prin tabacire cu extracte din mimosa, chestnut și quebracho au fost divizate fiecare în câte 4 sub-probe cu dimensiunea de (3 x 1) cm și expuse la aceleași condiții de îmbătrânire accelerată.

¹¹ . Della Gatta G., Badea E., Mašić A., Ceccarelli R. Structural and thermal stability of collagen within parchment: a mesoscopic and molecular approach, in "Improved Damage Assessment of Parchment (IDAP) Collection and Sharing of Knowledge", Research Report No. 18, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Belgium, p. 89-98 (2007)

¹² Badea E., Della Gatta G., Usacheva T., Effects of temperature and relative humidity on fibrillar collagen within parchment: a micro Differential Scanning Calorimetry (micro DSC) study, Polymer Degradation and Stability, 97, 346-353 (2012).

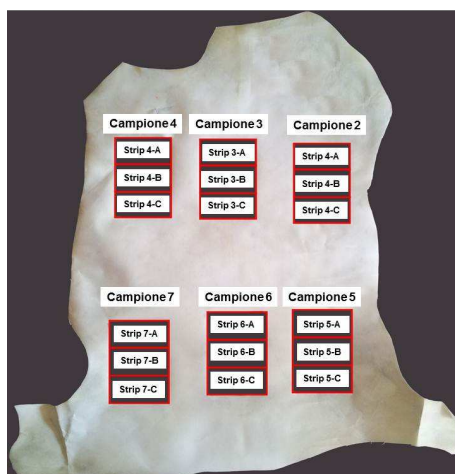
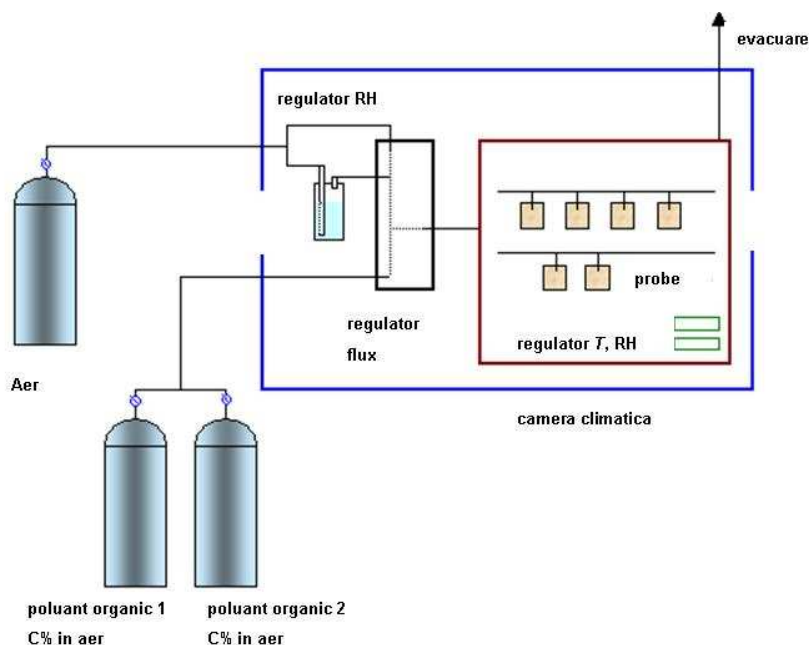


Figura 10. Esantionarea unui pergament "de referință": probe (*campione*) (12 x 8) cm au fost împărțite în 3 benzi (*strip*) cu dimensiunea (4 x 8) cm

Activitate I.4 Elaborarea si realizarea unor procedee de imbatranire accelerata in prezenta de poluanti organici

A fost elaborata urmatoarea schema pentru expunerea probelor de pergament/piele la actiunea poluantilor organici:



Schema propusa este similara cu cea utilizata in cadrul CRCC - Paris¹³ in proiectul EC IDAP.¹⁴ Aceasta va permite compararea rezultatelor obtinute in actualul proiect cu cele obtinute in IDAP.

Poluantii organici utilizati: ozon, oxizi de azot. Concentratia poluantului si durata expunerii au fost calculate astfel incat, in functie de dozele maxime anuale admise de recomandarile actuale, efectul cumulativ sa atinga doza acumulata in 100 si 200 de ani de expunere. Recomandarile actuale cu privire la calitatea atmosferei interne a bibliotecilor si arhivelor prevad valori maxime de 10 ppb = $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_x si 5 ppb = $9.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ O_3 .

¹³ Centre de recherche sur la conservation des collections, <http://www.crcc.cnrs.fr/>

¹⁴ F. Juchauld, H. Jerosch, K. Diff, R. Ceccarelli, S. Thao, Effects of two pollutants (SO₂ and NO₂) on parchment by analysis at molecular level using mass spectroscopy and other techniques, in "Improved Damage Assessment of Parchment (IDAP) Collection and Sharing of Knowledge", Research Report No. 18, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, Belgium, p. 59-66 (2007).

Realizarea tratamentelor de imbatranire accelerata a intampinat dificultati datorita faptului ca functionarea camerei de climatizare din dotarea MNIR este mult mai limitata fata de conditiile prevazute in fisa tehnica. In special in apropierea limitelor intervalelor de temperatura fluctuatiile RH depasesc 10%.

Avand in vedere necesitatea efectuării a trei cicluri de imbatranire in cadrul activitatii I.3 (T constant, RH constant; T constant, RH variabil; T variabil, RH constant) precum si durata unui ciclu de 64 de zile, tratamentul de imbatranire accelerata cu agenti poluanti organici se va efectua pe parcursul Etapei a II de executie.

Activitate I.5 Elaborare documentatie model functional MHT

Una dintre proprietatile caracteristice materialelor pe bază de collagen este activitatea de contractie a fibrelor de collagen, manifestare macroscopica a fenomenului de denaturare termica. Temperatura de contractie se poate determina rapid prin microscopie termica, si anume metoda MHT (Micro Hot Table). MHT se bazeaza pe evaluarea „vizuală” a activitatii de contractie prin intermediul unei instrumentatii simple constituita dintr-un stereomicroscop, o microplacuta cu sistem de incalzire programat și o camera video. Dezavantajele primare ale acestei metode sunt reprezentate de durata masurătorii (circa 45 – 60 min) si de faptul ca rezultatele obținute depind in mare masura de experienta operatorului.

Realizarea unei solutii software pentru determinarea temperaturii de contractie prin metoda MHT ofera posibilitatea evaluării rapide si sigure a starii de deteriorare a documentelor istorice din pergament si a obiectelor de patrimoniu din piele, cu implicatii deosebite in conservarea acestora. De asemenea, dezvoltarea metodei MHT cu software adecvat pentru determinarea automata a temperaturii de contractie va permite crearea unei nise de piata europene in domeniul serviciilor care sa asigure viabilitatea mostenirii culturale.

Temperatura de contractie a materialelor collagenice este o caracteristica deosebit de importanta care defineste stabilitatea structurala a materialelor collagenice fibrilare. In functie de tipul de prelucrare al pieilor, temperatura de contractie poate sa varieze de la 65 °C (valoarea specifica pieilor brute sau netabacite) la 80 - 85°C pentru pieile tabacite cu extracte tanante vegetale si pana la 100 - 110°C (la tabacirile cu saruri minerale tanante in combinatie cu glutaraldehida).

Metoda MHT clasica a fost dezvoltată de grupul condus de Dr René Larsen din cadrul School of Cosnervation fiind destul de răspândită în multe arhive importante din Europa.¹⁵ Protocolul de analiza consta in prelevarea a 10 - 15 fibre din obiectul studiat si imersarea acestora in apă demineralizată. Fibrele hidratate si bine separate cu ajutorul unui ac special sunt încălzite prin intermediul unui dispozitiv care păstreaza gradientul de creștere a temperaturii și sunt observate la microscop sau/si înregistrate in vederea analizarii ulterioare. Constanta de creștere a temperaturii este in mod uzual 2 °C / min, temperatura maximă utilizată este de 100 °C (punctul de fierbere al apei), iar proba este considerată valida dacă nu a fost afectată de prezenta bulelor de aer. Operatorul uman trebuie să noteze și să măsoare o serie de temperaturi is intervale de contractie. Pentru fibrele de collagen in stare nativa intervalul total de contractie este definit de urmatoarea successiune de intervale:

- A1 – temperatura la care se contracta prima fibra de collagen
- B1 – temperatura la care contractia unei fibre este urmata imediat de contractia altei fibre (contractii consecutive);
- C – temperatura la care majoritatea fibrelor se contracta (contractii simultane si consecutive)
- B2 – temperatura la care ultimele fibre de collagen sufera contractie simultana;
- A2 – temperatura la care se observa contractia ultimelor fibre individuale

¹⁵ R. Larsen, D.V. Poulsen, M. Vest, The hydrothermal stability (shrinkage activity) of parchment measured by the micro hot table method (MHT), in: R. Larsen Ed., Microanalysis of Parchment, Archetype Publications, London, 2002, 55-62.

În cazul metodei clasice MHT factorul uman (experiența, acuitatea vizuală, starea de spirit, oboseala, etc) este esențial, în timp ce automatizarea metodei aduce cu sine eliminarea avantajelor cum ar fi îmbunătățirea repetabilității măsurătorilor și posibilitatea comparării rezultatelor obținute în laboratoare diferite de către operatori diferiți, reducerea timpului dedicat analizei, etc.

Dezvoltarea sistemului imageMHT include realizarea unei micro-plachete de încălzire îmbunătățită și a unui software original pentru procesarea imaginilor înregistrate pe parcursul activității de contractie. Încălzirea plăcuței va fi controlată de un programator de temperatură care permite folosirea mai multor programe de încălzire și va facilita analiza de corelare între temperaturile măsurate folosind instrumentul imageMHT și cele măsurate prin intermediul tehnicii micro DSC. Posibilitatea corelării rezultatelor MHT și micro DSC va îmbunătăți puterea de diagnostic a metodei imageMHT.¹⁶ Versiunea automatizată imageMHT va individualiza intervalele de contractie menționate și va afișa graficele termice necesare pentru corelarea cu rezultatele obținute în analiza microDSC. În scopul automatizării detecției activității de contractie a fibrelor de colagen se vor folosi tehnici de procesare a imaginilor capabile să detecteze orice mișcare cauzată de activitatea de contractie a fibrelor și să o coreleze cu temperatura de contractie.

Cerințe specifice aplicației

Arhitectura întregului sistem (Figura 11) care să răspundă cerințelor prezentate mai sus, include un calculator (PC) cu rolul de unitate directoare, un dispozitiv de captură a imaginilor (ICD) care înregistrează analiza și un sistem de încălzire (plachetă de încălzire) a cărui arhitectură va fi prezentată.

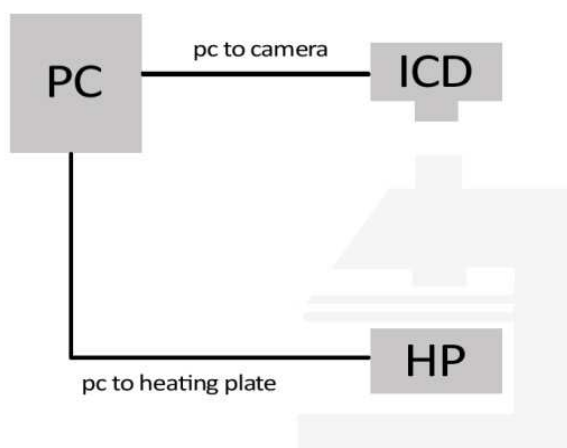


Figura 11. Schema bloc a sistemului de analiza automatizată imageMHT (Collagen Activity Detector)

La nivel funcțional, PC preia cadre de la ICD, le procesează și face o corelare a informației de mișcare cu temperaturile citite de la HP. Apriori acestor pași se presupune că PC a comandat HP să pornească încălzirea probei studiate. Totodată în cazul în care sunt detectate erori sau se consideră că proba curentă trebuie abandonată PC este responsabil cu trimiterea comenzii de oprire a încălzirii și afișează utilizatorului un mesaj de eroare. Stabilirea specificațiilor componente hardware (placa de încălzire - HP) s-a realizat în urma analizării metodei MHT și a cerințelor emise de partenerii specializați în studierea și conservarea materialelor bazate pe colagen (CO, P1 și P2). Desfășurat componenta hardware trebuie să respecte condițiile:

- să încălzească proba în domeniul de temperaturi impus de metoda MHT: 25°C - 100°C
- să permită utilizarea gradientilor de creștere a temperaturii necesari în metodă: 1, 2, 5, 10 °C/min
- să ofere la nivel hardware capacitatea de a comunica cu PC prin intermediul unui protocol simplu și suficient de rapid raportat la dimensiunea fluxului de date ce va fi utilizat.

¹⁶ E. Badea, D.V. Poulsen Sommer, K. Mühlen Axelsson, R. Larsen, A. Kuryshva, L. Miu, G. Della Gatta, damage ranking in historical parchments: from microscopic study of fibres structure to collagen denaturation assessment by micro DSC, e-Preservation Science, accepted for publication.

- să prezinte la nivel software un protocol de comunicare cu PC stabilit în cooperare cu partenerul responsabil de dezvoltarea software-ului de pe PC.
- să integreze un algoritm de control al procesului de încălzire care să ia în calcul inerția termică a componentelor electronice.
- să utilizeze un sistem de procesare local suficient de performant cât să ruleze în bune condiții algoritmul menționat mai sus precum și protocolul de comunicare.
- să integreze o serie de senzori de temperatură suficient de preciși și care să acopere gama de temperaturi la care se realizează analiza MHT.
- să separe componentele electronice de putere de circuitele logice de joasă tensiune.
- să prezinte martori luminoși care pot fi asociați cu defecte la nivel de componente.
- să integreze toate componentelor electronice într-un pachet cât mai mic.
- să nu obtureze calea de iluminare a probei microscopice precum și câmpul de vedere a obiectivului microscopului.
- să utilizeze piese cât mai simplu de procurat pentru o întreținere cât mai ușoară.
- să includă un sistem de răcire activă pentru a reutiliza placheta cât mai rapid într-un nou test.
- să fie suficient de rezistentă la șocuri mecanice uzuale.
- să fie tolerantă la temperaturile de lucru din metoda MHT.
- să prezinte un mecanism simplu și robust de integrare și extragere a lamelei de sticlă conținând proba, înainte și după ce testul a fost efectuat.
- să lucreze utilizând surse de tensiune disponibile în majoritatea țărilor europene.

În vederea îndeplinirii acestor cerințe, arhitectura generală pentru placheta de încălzire a fost stabilită conform celor descrise în cadrul Activității I.6.

Model functional imageMHT

Componentele hardware ale sistemului imageMHT

- - Microscop cu micro-placheta de încălzire și stația de lucru
Placheta de încălzire este legată prin USB la stația de lucru. Microscopul preia imaginile fibrelor pe parcursul încălzirii. Aceste imagini sunt salvate pe stația de lucru. Aplicația va deschide fiecare imagine a directorului unde au fost achiziționate imaginile de la microscop și va estima intervalele de contractie.
- - Server baza de date
Serverul pentru baza de date va stoca informațiile referitoare la probele analizate, rezultatele analizelor și va produce un diagnostic pe baza protocoalelor analitice.

Modulele aplicației

- Baza de date este ilustrată în Figura 12. Se vor înregistra atât datele obținute prin metoda MHT cât și despre obiectul din care provine proba analizată. Tabele bazei de date vor fi incluse în baza de date pentru înregistrarea automată a analizei.
- Modulul pentru urmărirea mișcării și estimarea intervalelor de contractie
Modulul pentru urmărirea mișcării va prelua imaginile de la dispozitivul de achiziție și va urmări mișcarea fibrelor. Mișcarea va fi clasificată în următoarele tipuri de mișcare: oscilație, rotație, translație și contractie. Pentru estimarea intervalelor de interes va fi luată în considerare doar mișcare de contractie.
- Modulul pentru atenuarea artefactelor
- Interfața grafică va fi de tip client desktop și web-based (disponibilă doar pentru Internet Explorer).



Figura 12. Schema bazei de date a sistemului automat imageMHT

Activitate I.6 Proiectarea blocului hardware al placutei de incalzire

Descriere arhitectură hardware

În cadrul sistemului de analiză automatizată imageMHT un element important îl ocupă componenta hardware. Aceasta este reprezentată de placheta electrică utilizată în încălzirea probei precum și de întregul modul de comandă și control a acesteia. Placheta/plita electrică are rolul de a crește temperatura probei de analiză într-un interval prestabilit de timp și cu un gradient constant de creștere asigurând condițiile impuse de specificațiile analizei MHT. În același timp, modulul hardware trebuie să fie capabil să interpreteze corect comenzile primite de la unitatea principală (calculatorul) și să furnizeze acesteia datele de temperatură curentă pentru a fi utilizate în algoritmi de procesare și interpretare a imaginilor.

Schema bloc generală pentru modulul hardware este prezentată în Figura 13. Aceasta, conform cerințelor, include o interfață de comunicare cu unitatea centrală, un element de procesare cu rolul de a controla local activitatea modulului (MCU - microcontroller unit), senzorul / senzorii de temperatură utilizați în verificarea stării curente a mediului de analiză precum și driverul electric și elementul de încălzire.

Conform fluxului de procesare proiectat, modulul hardware va primi o comandă de la unitatea centrală prin intermediul interfeței seriale. Aceasta va fi automat reținută și interpretată de MCU urmând ca în funcție de comandă acțiunea locală demarată de MCU să fie una din următoarele:

- se vor stabili parametrii de încălzire (în funcție de parametrii primiți în comandă)
- se va comanda începerea încălzirii iar MCU va lansa în execuție rutina de încălzire
- se va trimite temperatura curentă a probei de încălzire
- se va comanda încheierea încălzirii iar MCU va intra în starea de așteptare
- se va răspunde cu un mesaj de eroare dacă:
 - nu a fost înțeleasă comanda sau parametrii comenzii nu sunt corecți
 - MCU a identificat o nefuncționalitate locală și nu poate procesa comanda
 - MCU se află în interiorul unei rutine de execuție ce nu poate fi întreruptă

De asemenea MCU va raporta automat anumite stări precum:

- temperatura țintă a fost atinsă
- a apărut o eroare și procesarea aferentă ultimei comenzi a fost întreruptă
- comanda curentă a fost recepționată corect

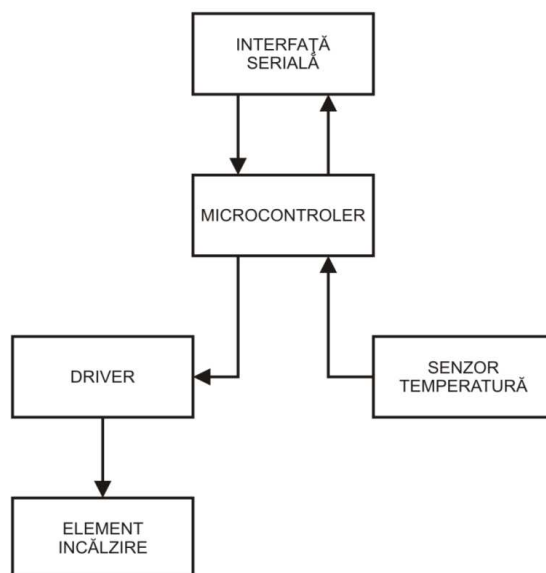


Figura 13. Schema bloc a modului hardware de încălzire a probei

Interfața serială

Are rolul de a stabili o legătură fizică între microcontroller și unitatea centrală pe care se vor analiza imaginile preluate de la microscop. Prin intermediul acestei magistrale de comunicații se vor primi și trimite comenzile de la și către unitatea centrală conform protocolului serial RS-232. Acesta deși nu excelează prin viteza de transmisie (maxim 115200 bps) este totuși considerat suficient pentru comenzile de dimensiune mică și utilizate extrem de rar raportat la intervalele de timp ocupate de o buclă de procesare din unitatea centrală. Pentru simplitatea implementării nivelului software a fost preferată varianta unei implementări simple și robuste, care nu generează erori și poate fi depănată ușor în procesul de dezvoltare.

Microcontrolerul

Va avea trei roluri în acest sistem: comunica cu unitatea centrală conform protocolului descris la începutul acestui capitol, monitorizează temperatura eșantionului și comanda driverul elementului de încălzire după anumite criterii impuse de un algoritm. Prin urmare MCU trebuie să îndeplinească următoarele cerințe din punct de vedere al arhitecturii hardware:

- să includă suficiente porturi de comunicare de tip input-output astfel încât să poată fi legat la toate celelalte module
- să aibă o frecvență de ceas suficient de ridicată astfel încât puterea de calcul obținută să fie suficientă pentru rularea algoritmului de creștere controlată / stabilizare a temperaturii respectiv de implementare a comunicării cu unitatea centrală
- să disipe puțină căldură astfel încât să poată lucra fără elemente de răcire suplimentară pentru a miniaturiza cât mai mult aparatul la nivel mecanic.

Deoarece vor fi necesare doar două porturi de intrare/ieșire și un port de comunicație serială, dimensiunea microcontrolerului va fi redusă. Familiile marilor producători de chip-uri furnizează o gamă largă de produse care îndeplinesc aceste criterii și sunt suficient de rapide pentru a putea rula algoritmul de control termic.

Comunicația cu unitatea centrală va fi foarte simplă de deservit deoarece se va utiliza standardul RS-232 de comunicație descris mai sus. O cerință suplimentară pe care trebuie să o îndeplinească microcontroller-ul este să includă un modul integrat de comunicare de tip UART cu ajutorul căruia se face legătura la magistrala serială. În același timp MCU are rolul de a implementa algoritmul ce deservește perfect controlat reglajul de temperatură, deoarece toate elementele de încălzire au o anumită inerție termică. Temperaturile țintă succesive (pentru a ajunge la valoarea maximă comandată, se va trece prin mai multe praguri fixe) vor fi foarte apropiate ca valoare, iar în cazul unui control prost al temperaturii se va trece foarte ușor peste

limita impusă. În acest sens se vor lua masuri pentru compensarea inerției termice prin monitorizarea permanentă a temperaturii eșantionului și dacă va fi necesar chiar utilizarea unor elemente de răcire activă.

Senzorii de temperatură

Acesta are rolul de a achiziționa temperatura eșantionului și de a o comunica microcontrolerului de fiecare dată când acesta din urmă realizează o interogare. Se vor folosi senzori de contact cât și de tip măsurare de la distanță precum LM335 respectiv MLX90614. Primul amintit este extrem de util deoarece are o caracteristică liniară și este deja compensat cu variația temperaturii, nefiind necesare alte procesări de date (din partea microcontrolerului) din perspectiva aceasta. Acesta va sta cât mai apropiat de probă însă nefiind în contact direct cu ea va înregistra, foarte probabil, anumite abateri de la valoarea reală a temperaturii. În acest moment intră în acțiune al doilea set de senzori care vor fi utili în încercarea de a verifica care este cea abatere de la valoarea reală și a introduce un factor de corecție. Toate componentele menționate sunt capabile să lucreze în gama de temperaturi necesare desfășurării unei analize MHT.

Driverul și elementul de încălzire

Driverul constă într-un circuit de putere menit să primească comenzi de la microcontroller cu scopul de a modula mai departe puterea plăcii electrice. Circuitul logic cu tensiuni joase va fi complet izolat de partea de putere cu tensiuni ridicate pentru a evita defectarea părții logice sau chiar a stației. Se vor lua în calcul parametrii electrice necesari și se va alege acel driver care respectă criteriile impuse de aceștia. Elementul de încălzire va fi format dintr-o rezistență electrică de valoare scăzută care se va apropia de lamela microscopică în care se află eșantionul pentru tesare. Se va lua în considerare inerția termică a elementului de încălzire astfel încât controlul temperaturii să fie foarte precis și să nu existe supraîncălziri ale eșantionului sau deplasări de la gradientul de creștere impus. Se va testa și o soluție bazată pe elemente de încălzire Peltier, alegându-se în final rezultatul mai convenabil. Elementele de arhitectură mai sus menționate pot fi alterate, dacă este cazul, odată ce rezultatele obținute din testarea prototipului vor fi disponibile (Etapa II, Etapa III). În plus, dacă partenerii CO, P1 și P2 consideră necesară modificarea anumite cerințe/specificații pe care componenta hardware trebuie să le respecte atunci și acestea vor fi modificate ulterior.

Activitate I.7 Elaborare documentatie model functional al platformei software pentru analiza si diagnoza asistata

Sistemul CLEAR pentru analiza și diagnoza este constituit dintr-o bază de date și un instrument software care permit evaluarea și clasificarea gradului de deteriorare, identificarea cauzelor majore ale deteriorării, identificarea obiectului și efectuarea unor comparații pentru a identifica părțile vulnerabile ale colecțiilor. Baza de date conține atât informații analitice care vizează toate nivelele structurale ale collagenului cât și protocoalele analitice comparative pentru identificarea tipului de deteriorare și clasificarea nivelului de deteriorare. Baza de date CLEAR va fi completată atât cu rezultatele obținute în proiecte de cercetare anterioare, cât și cu rezultatele obținute în proiectul COLLAGE. Cu cât baza de date va fi mai bogată și protocoalele de evaluare mai sofisticate răspunsul software-ului pentru decizie va fi mai sigur.

Sistemul pentru diagnoza CLEAR va fi conceput ca un instrument flexibil, care poate fi îmbunătățit sau modificat atât în funcție de nevoile specifice ale utilizatorilor finali cât și ca urmare a progresului metodologiilor analitice și a protocoalelor pentru evaluarea deteriorării. Acesta sistem reprezintă un instrument inovativ, de mare utilitate în aplicarea cu succes a principiilor conservării preventive și în sistemul decizional cu privire la tratamentele de conservare/restaurare a artefactelor pe bază de colage.

Activitate I.8 Proiectare model experimental al platformei software pentru analiza si diagnoza asistata

Componenta hardware a sistemului CLEAR

Server baza de date va stoca informațiile legate de probele analizate, rezultatele analizelor și va da un diagnostic pe baza protocolului analitic.

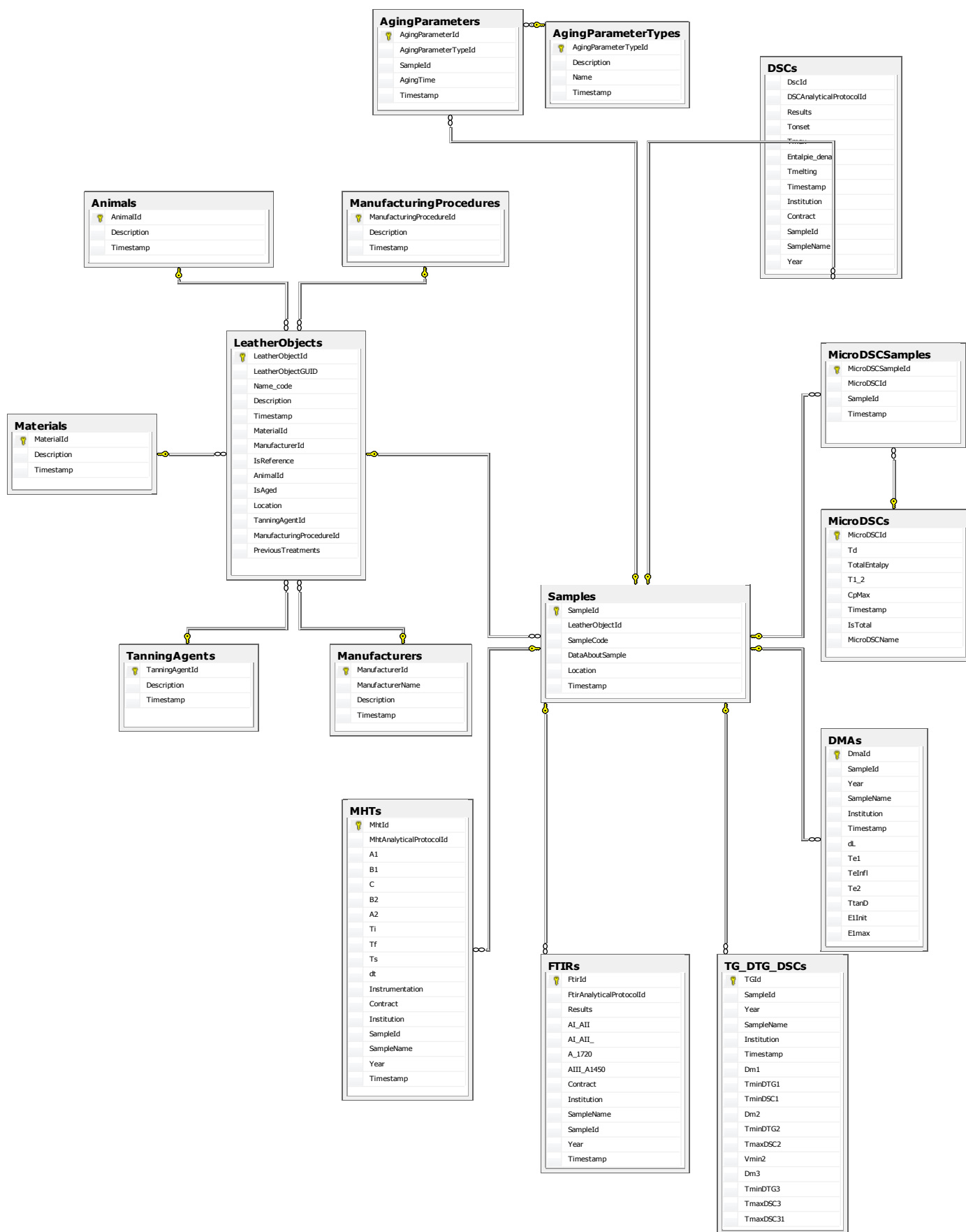


Figura 14. Schema bazei de date CLEAR

Modulele aplicatiei

- Baza de date este prezentata in mod schematic in Figura 14
- Interfata grafica va fi de tip client desktop si web-based (disponibila doar pentru Internet Explorer).
- Servicii web. Multitudinea de protocoale și standarde disponibile începând de la sfârșitul secolului trecut în sfera Internetului au dat posibilitatea comunicării între aplicații pe sisteme aflate la distanțe mari, cu acces la Internet. Vor fi implementate minim 2 servicii web pentru aceasta aplicatie:
 - Serviciu web pentru modulul de securitate care va permite managementul utilizatorilor si a permisiunilor acestora asupra bazei de date (select, update, delete, create, etc.)
 - Serviciu web pentru gestionarea efectiva a bazei de date

NOTA

Activitatile descrise corespund primelor 4 luni de la initierea contractului. Rezultatele finale ale acestor activitati sunt prevazute pentru luna a 6-a de derulare a contractului (februarie 2013). Cu toate acestea majoritatea obiectivelor propuse au fost realizate. In anumite cazuri, precum finalizarea in forma de fisiere excel standardizate a rezultatelor deja existente (Activitate I.1), datorita volumul foarte mare de rezultate, gradul de finalizare este de circa 80%.