



**Academia Română**

**Institutul de Chimie Fizică "Ilie Murgulescu"**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**PROCESE DE HIDROFOBIZARE A MATERIALELOR  
TEXTILE: CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ȘI  
MODELARE STATISTICO-MATEMATICĂ**

**Conducător științific,**

  
**Dr. Ligia Frunză**

**Student-doctorand,**

**Maria Bîrzu**

**București, 2017**

## Cuprins

	Pag.
Introducere	3
1. Caracterizarea structurală complexă a probelor originale, tratate cu plasmă și a celor funcționalizate prin depune de $\text{TiO}_2$ și $\text{ZnO}$	6
2. Proprietăți de udare. Unghi de contact la probele de tricot din lână	11
3. Penetrarea lichidului în materialul textil. Transportul de lichid în țesături (wicking)	13
4. Interpretarea statistico-matematică a procesului udării	16
5. Determinarea proprietăților fotocatalitice ale probelor depuse cu $\text{TiO}_2$ și $\text{ZnO}$	17
Concluzii	19
Bibliografie selectivă	21

În rezumatul tezei s-a păstrat numerotarea figurilor și tabelelor din teză.

## INTRODUCERE

Textilele reprezintă materiale cunoscute și folosite de multă vreme pe scară largă. Studiul lor de asemenea datează din vechime.

În prezent în industria textilă se cercetează mai multe funcționalități: auto-curățare/antimurdărire (self-cleaning); impermeabilizare apă/oleofobizare/super-hidrofobizare; perspirante; absorbante de umiditate pentru izolare; fotosensibile/antiadezive; absorbția umidității; rezistente la uzură / anti-îmbătrânire; izolație termică; antistatice; antialergice; blocare UV; textile inteligente; eliberarea controlată a agenților chimici activi: medicamente, cosmetice, parfumuri, etc. Pentru toate aceste funcționalități există tehnologii alternative non-nano, care concurează cu noile evoluții nano activate. Procesele din domeniul nano care pot avea loc în producția de textile sunt:

- introducerea de nano-materiale funcționale în materiale din fibre brute, care combină caracteristicile originale ale fibrei cu funcționalitatea nano-materialelor;
- acoperirea suprafeței fibrelor sau a textilelor cu nano-materiale funcționale; rezultă textile funcționale, cu o valoare adăugată mai mare;
- filarea polimerilor prin electrospinning pentru producerea de fibre nanometrice, care conduc la textile cu caracteristici îmbunătățite sau noi, cu aplicații multiple.

Trasportul de lichid în țesături și udarea, sunt aspecte comune în prelucrarea și utilizarea de materiale textile. Aceste procese sunt de cel mai mare interes în evaluarea confortului și performanței țesăturilor pentru îmbrăcămintea de timp liber, sport activ, textilele de interior (casă), produsele medicale, de igienă, etc. Cercetările efectuate în acest domeniu au avut drept scop găsirea caracteristicilor și metodelor de testare [1].

**Scopul tezei** este aprofundarea metodelor de studiu ale proprietăților hidrofobe/hidrofile la unele țesături și tricoturi de lână, fibră naturală mai puțin studiată din această perspectivă, aplicarea unor procese de hidrofobizare pentru materialele textile din lână, caracterizarea complexă a probelor modificate și prelucrarea avansată a datelor, studiul proceselor de udare la textilele din lână și evidențierea unor concluzii pentru cercetări viitoare.

Teza de doctorat este alcătuită din patru părți principale:

În Capitolul I, studiul de literatură al materialelor textile din lână cuprinde referirile la semnificația termenilor textili și elementelor tehnologice/de procesare caracteristice; structura fizică și chimică a lânii (Merinos); corelația structură proprietăți, precum și detalii explicative referitoare la tipurile de tratamente de finisare ale firelor de lână din probele supuse investigațiilor. Se pune problema proprietăților hidrofobe/hidrofile ale materialelor din lână și sunt discutate exemple de

tratamente, incluzând depunerile cu oxizi semiconductori, care pot modifica aceste proprietăți. Se prezintă pe scurt modelarea statistico-matematică la materialele textile cu metodele enumerate, care sunt folosite curent în studii fizico-chimice, iar alte metode se focalizează chiar pe aplicațiile realizate cu această ocazie.

Capitolul II prezintă metodele experimentale aplicate pentru studiul modificării materialelor textile din lână, precum și contribuțiile proprii la aceste studii. Se prezintă materialele, metodele de tratament și succint, metodele de investigare și aparatura utilizate în acest scop. Sunt prezentate probele de tricot și țesături de lână (Merinos sau românească-Țigaie) investigate și unele țesături din alte fibre (ex. tip poliester și in) pentru comparație. Se trece la modificarea suprafețelor probelor prin tratament în plasmă de oxigen și depunerea de particule de ZnO sau  $\text{TiO}_2$  prin metoda sol-gel (SG) sau sputtering (SP), cu prezentarea detaliilor legate de grupările funcționale disponibile pe diferitele calități de fibre textile din constituția probelor. Se prezintă aparatura de caracterizare a proprietăților de udare (unghi de contact), precum și a efectelor de fotocataliză (cu proprietatea de auto-curățare indusă de  $\text{TiO}_2$ ). Sunt detaliate aranjamentele de laborator realizate pentru studiul de cinetica udării și programele dezvoltate pentru achiziția de date și de prelucrare a imaginilor suprafețelor udate. Cinetica penetrării picăturii în țesătură permite abordarea statistică a prelucrării datelor, prin intermediul programului de achiziție a filmului cu imaginile picăturilor, precum și prin prezentarea programului de prelucrare a imaginilor suprafețelor udate (metoda celor mai mici pătrate). În prelucrarea datelor statistice se parcurg mai multe etape [2], care se vor regăsi în partea de prezentare și prelucrare a datelor experimentale.

Prezentarea activității fotocatalitice a  $\text{TiO}_2$ , cu efect de autocurățare se face prin studiul cineticii și imaginilor picăturilor de Albastru de Metilen (Methylene Blue/MB), Rodamina 6B (R6B), sau Albastru Strălucitor (E133) în instalația de laborator și în Checkerul PCC2. Se urmăresc decolorarea petelor din substanțele amintite, pentru diferite probe, diferite concentrații de colorant și diferiți timpi de expunere la lumina UV, în vederea obținerii decolorării complete a petelor.

Efectele de auto-curățare ale unor probe textile se explică prin faptul că speciile cu energie ridicată produse de  $\text{TiO}_2$  la iradiere cu lumina UV, reacționează cu substanțele din pete (colorant, cafea, vin, etc.), oxidându-le la  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .

Capitolul III cuprinde rezultatele și discuțiile legate de investigațiile efectuate. Acest capitol va fi dezvoltat mai departe.

Capitolul IV prezintă Concluziile studiilor efectuate în cadrul tezei.

Higroscopicitatea suprafețelor textile obținute depinde de compoziția acoperirilor chimice și de topografia suprafețelor. Prin creșterea cantității de nanoparticule de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  pe suprafața lânii, hidrofilia sa crește. Țesăturile tratate cu nano particule de  $\text{TiO}_2$ , oferă protecție eficientă împotriva bacteriilor și decolorării petelor, datorate efectului de cataliză al acestui agent [3]. Nanoparticulele de  $\text{ZnO}$  oferă proprietăți eficiente de cataliză, odată ce este iluminat și este folosit pentru a conferi proprietăți antibacteriene pentru textile [4- 7].

Proprietățile de udare ale lânii se pot modifica în două feluri:

- intervenții la nivelul fibrelor individuale, prin reducerea solzilor și diminuarea stratului de ceară naturală, care se desfășoară în etapa premergătoare vopsirilor, având drept scop îmbunătățirea afinității tinctoriale și a protejării fibrelor de lână pentru o întreținere îndelungată;
- modificări de suprafață ale suporturilor textile deja tricotate sau țesute, prin metode noi de funcționalizare, care se aplică industrial la nivel destul de restrâns.

Proprietățile hidrofile/hidrofobe ale unor materiale textile tratate astfel, au facut obiectul cercetărilor din lumea întreagă, dar și ale colectivelor de cercetare românești din INCDTP, ICECHIM, INCDFM, UPB, din Brașov, din Iași, etc.

Nanotehnologiile deschid noi perspective în sectorul textil, oferind instrumente fără precedent, care să răspundă cerințelor pieței și concurenței.

Probele de lână investigate în cadrul acestui studiu sunt din lână Merinos de proveniență Lanerossi și Raumer (Italia); alte probe (din lână Țigaie) provin din sectorul industrial sau gospodării individuale, din Vaslui, Bacău sau Neamț.

Modificarea suprafeței materialelor textile s-a efectuat mai întâi prin pretratament în plasmă de oxigen, apoi prin depunere de nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  [8] sau de  $\text{ZnO}$  [9].  $\text{TiO}_2$  este un fotocatalizator recunoscut [10-12], acționând atât în volum (pulbere), cât și depus în strat subțire pe diferiți suporturi. Sunt mai multe metode de depunere: de ex, nanoparticulele de  $\text{TiO}_2$  pot fi aplicate pe probele de materiale textile, prin imersie, utilizând tehnica sol-gel [13]. Pentru depunerile de  $\text{ZnO}$ , metoda cu agent de reducere (electroless) a căpătat extindere [14] datorită multiplelor ei avantaje. De asemenea,  $\text{ZnO}$  a fost depus prin RF sputtering.

Caracterizarea complexă a suprafețelor textile analizate vizează: investigații structurale ale materialelor/suprafeței textilelor; investigații legate de proprietățile de udare prin măsurarea unghiului de contact; corelarea proprietăților materialelor textile cu proprietățile de udare. Dată fiind importanța proprietăților de udare, vom menționa câteva detalii despre acestea [15, 16]. Hidrofobicitatea este determinată prin măsurarea unghiului de contact al unei picături de apă cu o

suprafață. O suprafață pe care unghiul de contact al apei este peste 150°, este considerată a fi ultrahidrofobă; astfel de suprafețe pot fi obținute prin realizarea unei rugozități pe suprafața unui material, cu energie liberă superficială scăzută [17].

### Rezultate experimentale și discuții

#### 1. Caracterizarea structurală complexă a probelor originale și a celor tratate cu plasmă și funcționalizate prin depune de TiO<sub>2</sub> și ZnO

Prezentăm mai jos **imagini optice** ale probelor originale investigate prin utilizarea unor aparate diferite în lumină transmisă și lumină reflectată.

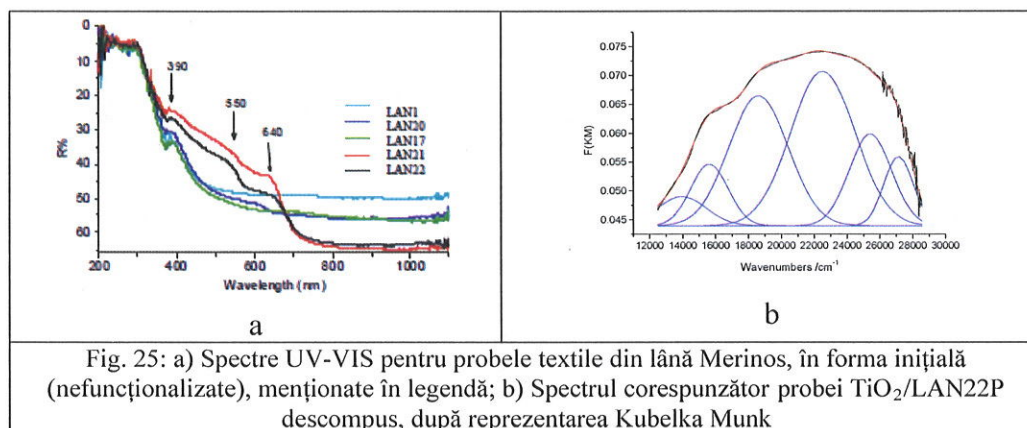
Tabelul 4: Imagini prin microscopie optică pentru probele inițiale de lână îndromânească				Tabelul 5: Imagini pentru probele de lână Merinos			
Notajie probă tricot (element 3D)	Imagini lumină transmisă	Imagini în lumină reflectată		Notajie probă	Imagini cu microscopul optic al Spotlight	Imagini cu FTIR Imaging microscop	Imagini cu microscopul optic
	față probă	față probă	spate probă				
VSKBG				LAN1			
VSKMa				LAN24			
BVFiB				LAN18			
BCFsK				LAN17			
BCFpR				LAN19			
				LAN R.18			
				LAN R.19			

\*Culoarea imaginilor probelor de lână obținute prin microscopie optică nu este relevantă

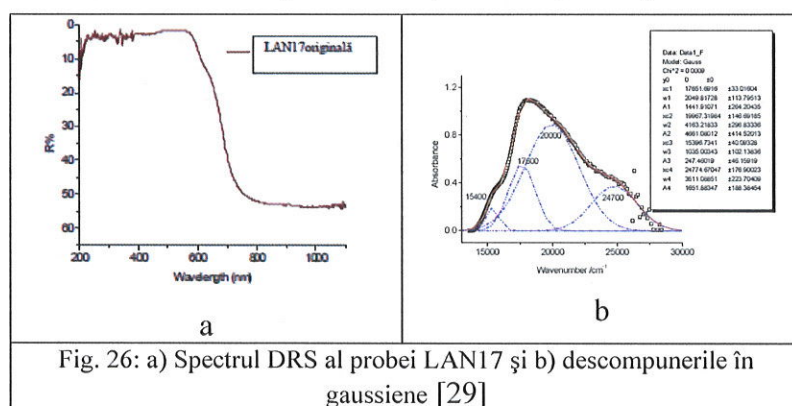
Imaginile obținute la microscop (tabelele 4, 5) sunt prezentate împreună cu scara de măsurare, pentru a permite o facilă comparare a „porilor”. Vizualizarea directă a probelor a fost făcută pentru a evalua dimensiunea ochiurilor de tricot/țesătură și omogenitatea acestora. Imaginile obținute cu microscopul Spotlight, sunt focalizate pe fire/fibre și permit compararea probelor între ele.

**Spectrele UV-VIS** ale probelor funcționalizate sunt redată în fig. 25, atât ca dependență a reflectanței, cât și a funcției Kubelka Munk [18, 19], în care intervin K și S-coeficienții de absorbție și de împrăștiere spectrală și  $R_{min}$  -reflectanța minimă, R -reflexia difuză măsurată pe probele de

lână. Spectrul în UV prezintă o absorbție puternică la aproximativ 284 nm, unde se evidențiază absorbția specifică a compușilor organici; benzile corespund grupărilor amidice [20].

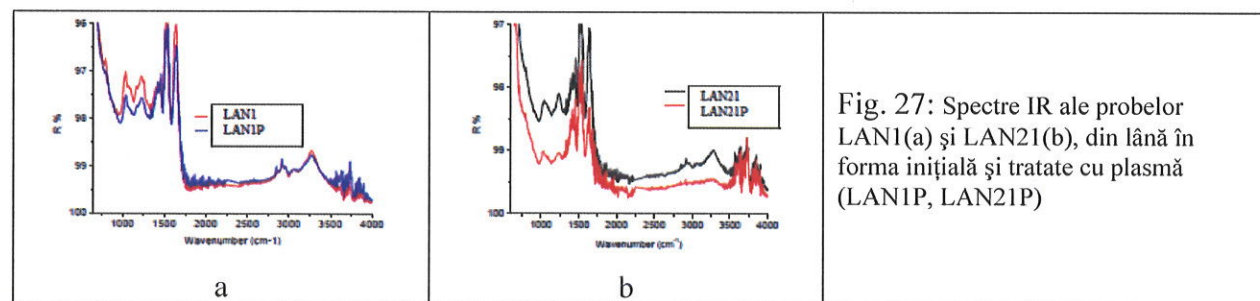


Cu scopul de a avea o caracterizare completă, s-a folosit **metoda celor mai mici pătrate** (prin programul comercial Origin), pentru a descompune maximele de absorbție din spectrele DRS și a le corela cu existența culorii pe țesătură. În fig. 26 avem un exemplu semnificativ de descompunere: în figura 26 b sunt date pozițiile (notate  $x_{cn}$ ), semilărgimile ( $w_n$ ) și ariile maximelor respective ( $A_n$ ). Descompunerea arată clar diferențele între probe, permite studiul maximelor caracteristice anumitor grupări, modificarea acestora în urma tratamentelor, găsirea valorilor parametrilor astfel încât valorile calculate cu ajutorul funcției model, să se potrivească cu valorile experimentale.



**Spectrele FTIR** au evidențiat că probele modificate nu diferă semnificativ de cele inițiale; firele de lână au multe grupări hidrofiele, responsabile pentru vibrațiile de întindere din regiunea 3300-3400 cm<sup>-1</sup>. Investigațiile furnizează informații despre grupurile

caracteristice din fibre și implicarea lor în depunerea particulelor de TiO<sub>2</sub> pe substrat.



Tratamentul cu plasmă (fig. 27 a și b) nu modifică mult spectrul substratului, diferențe apar în regiunea vibrațiilor de întindere -OH și -COOH. În cazul probei LAN21, sunt afectate și vibrațiile caracteristice grupelor amidă -CONH ( $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ ).

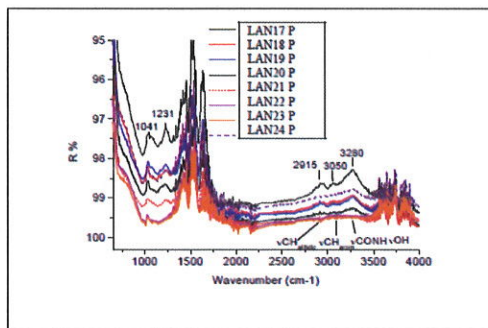


Fig. 30: Spectre IR ale unor probe din lână Merinos, tratate cu plasmă și atribuirile principalelor maxime

Descompunerea benzii amidice în curbe Gauss este reprezentată în fig. 37 [33].

Morfologia probelor inițiale a fost studiată prin SEM. Imagini semnificative sunt evidențiate în fig. 28. Figura arată imagini succesive, pornind de la aspectul general al tricotului, până la aspectul individual fibrelor. Suprafața probelor tratate cu plasmă (fig. 31) este mai neregulată decât cea inițială (fig. 28). În cazul probei  $\text{TiO}_2/\text{LAN20-P-SG}$  la mărirea mare, se observă bine că depunerea este uniformă, înconjoară fibra și evidențiază formațiunile exterioare (solzoase) ale acesteia. Tabelul 7 și următoarele conțin imaginile SEM la mărirea mai mici sau mai mari, pentru câteva din probele studiate.

Rezultă că plasma (fig. 30) influențează preponderent întinderile grupărilor -OH, -NH-CO- și ale grupei -COOH [32]. Benzile caracteristice găsite în spectrul IR al proteinelor și polipeptidelor includ benzile amidică I și amidică II. Absorbția asociată cu banda amidică I se datorează vibrațiilor de întindere ale legăturii C=O a grupării amidă, absorbția asociată cu banda amidică II vine din vibrațiile de încovoiere ale legăturii N-H [21].

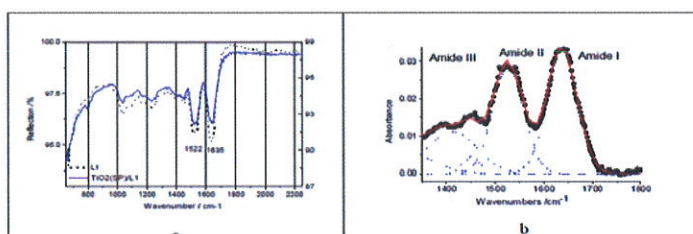


Fig. 37: a) Spectrele FTIR-ATR ale probei de lână LAN1 originală (linia punctată) și sub formă depusă cu  $\text{TiO}_2$  (SP) (linia îngroșată); b) Descompunerea spectrului probei inițiale (punctat) în curbe Gaussiene (linii punctate) și suma lor (linie continuă)



Fig. 28: Imagini SEM ale unei probe inițiale de lână

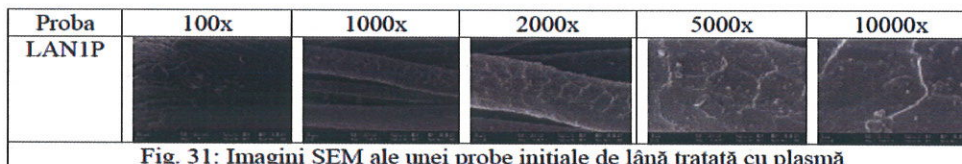


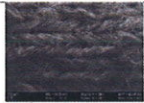
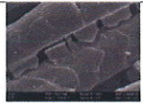


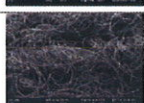












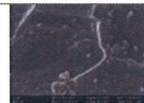
Fig. 31: Imagini SEM ale unei probe inițiale de lână tratată cu plasmă



Tabelul 7. Probe netratate/tratate în plasmă și funcționalizate cu TiO<sub>2</sub>

Suport	Tratament plasmă	TiO <sub>2</sub> Sol gel	Proba rezultată	Imagine SEM (marire mică)	Imagine SEM (mărire mare)
LAN1	x	x	TiO <sub>2</sub> (SG)/LAN1P		
LAN1	-	x	TiO <sub>2</sub> (SG)/LAN1		
LAN20	x	x	TiO <sub>2</sub> (SG)/LAN20P		
LAN22	x	x	TiO <sub>2</sub> (SG)/LAN22P		

Probe depuse cu ZnO metoda electroless (E)

Proba / mărire	<100x	1000x	2000x	5000x	5000x
ZnO(E)/LAN1					
ZnO(E)/LAN1P					

Probe depuse cu ZnO metoda sputering (SP)





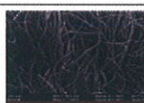

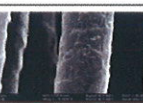

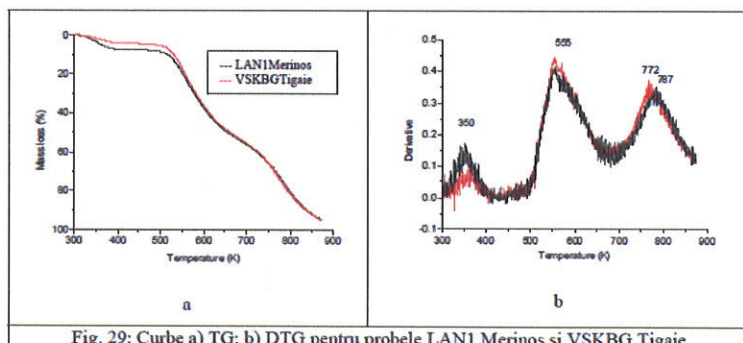
Proba/Mărire	100x	500x	5000x	10000x
ZnO(SP)/LAN1				
ZnO(SP)/LAN23				

Fig. 34: Imagini SEM ale probelor depuse cu ZnO prin metoda sputering (SP), pe suporturile LAN1 și LAN23 originale. Măririle se pot citi în capul coloanelor



Analiza termogravimetrică s-a efectuat [29] pentru probele de lână Merinos. Curbele reprezentative (fig.29) prezintă și derivatele (DTG) corespunzătoare. Se observă cel puțin 3 trepte majore în pierderea de masă: prima treaptă (150°C /<423K) este

datorată pierderii de apă, fără să aibă loc o degradare [22], cea de a doua (la peste 200°C/559K) este legată de topirea și degradarea diferitelor componente morfologice, care formează structura foarte complexă a lânii, a treia are loc la temperatură mai mare (~780K). Cele două tipuri de lână prezintă curbe foarte asemănătoare, datorate unor procese termice asemănătoare, ceea ce era de așteptat.

Prin analiza termogravimetrică pentru probele de lână tratate cu plasmă în comparație cu cele inițiale (fig. 32) [29], se constată: o comportare asemănătoare între curbele lână Merinos (LAN21 și LAN21P), ceea ce evidențiază procese termice asemănătoare a probei fără tratament/tratată cu plasmă.

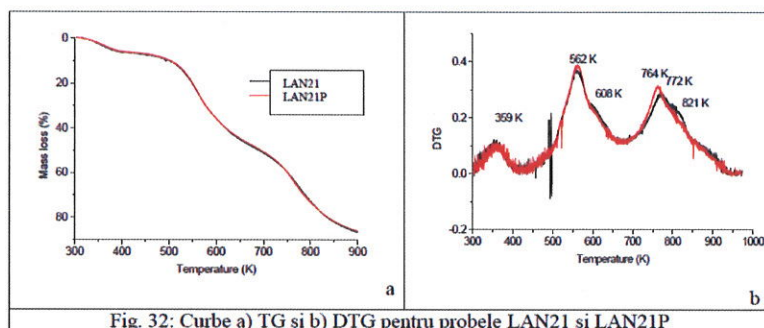


Fig. 32: Curbe a) TG și b) DTG pentru probele LAN21 și LAN21P

Procesul de descompunere termică spre temperaturi mai mari, este mai lent pentru probele tratate în plasmă, decât în cazul materialului inițial. O probă inițială de lână românească (proba VSKBG) este cu cca 50°C mai puțin stabilă decât

mostrele comerciale. Efectele mici în TG sunt mai bine puse în evidență prin compararea curbelor derivate decât ale curbelor termogravimetrice propriu-zise.

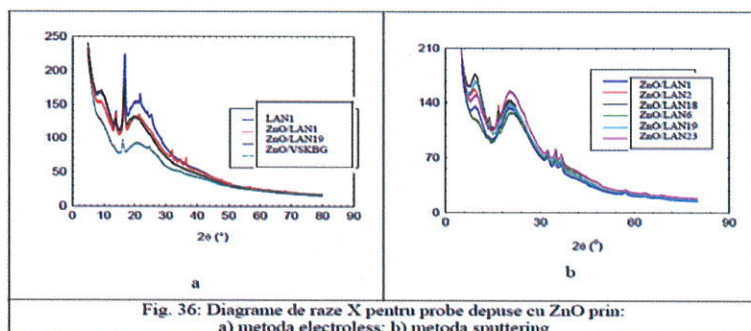


Fig. 36: Diagrame de raze X pentru probe depuse cu ZnO prin: a) metoda electroless; b) metoda sputtering

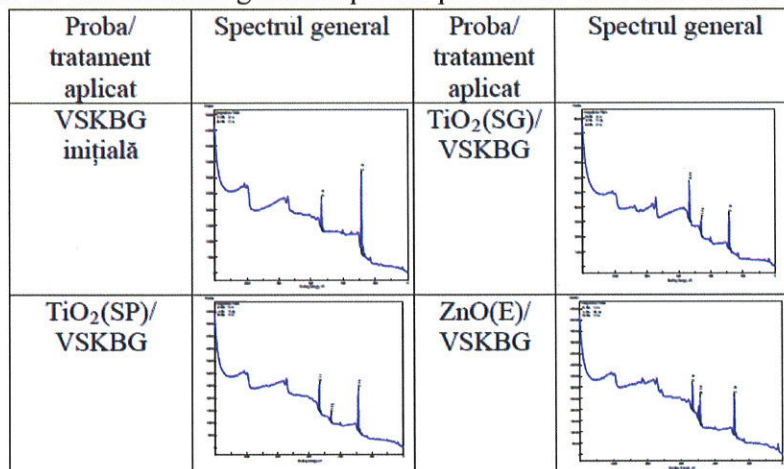
Fig. 36 prezintă **diagrama XRD** pentru probele de lână Merinos, tratate cu ZnO; în cazul (a) acesta se observă doar pe una dintre probe (LAN1), datorat existenței unei cantități prea mici de oxid sau/și a unei forme cristaline de depunere a acestuia.

Depunerea prin metoda electroless (fig. 36 a) este mai puțin favorabilă decât cea prin sputtering (fig. 36 b). Toate probele au prezentat diagrame XRD tipice ale structurilor  $\alpha$ -helix și straturilor- $\beta$  antiparalele [23], [24].

Măsurătorile prin **spectroscopia de fotoelectroni** pun în evidență compoziția probelor depuse cu oxizi semiconductori. În tabelul 8 sunt redată spectrele generale, din care s-a calculat procentul speciilor principale (tabelul 9); apoi, sunt ilustrate spectrele de înaltă rezoluție. În spectrele generale se observă elementele C și O caracteristice materialului textil, dar și provenind din posibila

contaminare a suprafeței; se observă și maxime care aparțin elementelor introduse, Ti și Zn, sau care provin din procesul de depunere (ex. prin electroless Sn, Pd).

Tabelul 8: Spectrele de fotoelectroni generale pentru probele de lână autohtonă originale și depuse



Tabelul 9: Conținutul procentual al elementelor principale pentru probele de lână autohtonă

Proba	C %	O %	Ti (sauZn) %	Alte elemente
VSKBG	86.4	13.6		neconsiderate
TiO <sub>2</sub> (SG)/VSKBG	66.8	29.0	4.3	
TiO <sub>2</sub> (SP)/VSKBG	76.0	21.8	2.2	
ZnO(E)/VSKBG	75.7	21.2	no	Sn3d: 3.1%
Gs**	75.0	25.0		Si, Ca, Al, etc.
TiO <sub>2</sub> (SG)/Gs	62.3	34.9	2.7	
TiO <sub>2</sub> (SP)/Gs	52.6	35.3	11.1	

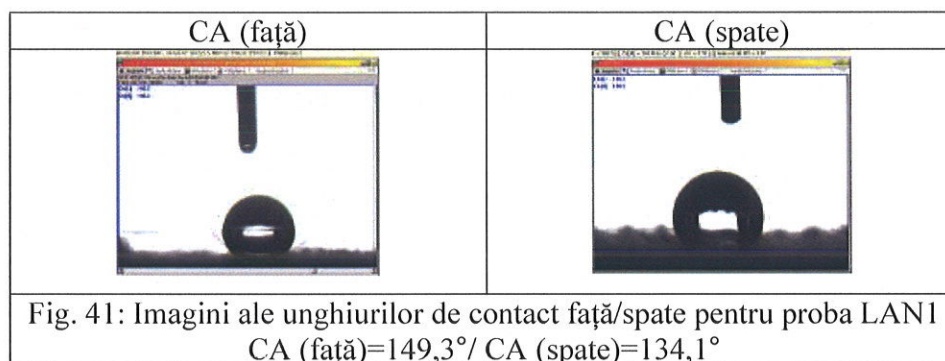
\*- Valorile procentuale iau în considerare numai elementele principale. \*\*- Sticlă

Probele inițiale conțin cea mai mare cantitate de C și O; tratamentul de depunere adaugă titan, într-o proporție mai mare prin sputtering (SP), decât în cazul sol-gel (SG). Prezența Si, Al și Ca în proba de sticlă (în tabelul 9) are ca origine compoziția sticlei. Pentru probele depuse, am considerat că poate avea loc și o contaminare suplimentară la iradiere.

## 2. Proprietăți de udare. Unghiului de contact la probele de tricot din lână

Proprietățile de udare au fost studiate la temperatura camerei, cu ajutorul sistemului de analiză a formei picăturilor DSA 100. În aplicațiile care implică fibre de diametre mici, influența suprafeței fibrei poate domina cele mai multe interacțiuni. La probele analizate unghiul de contact depinde de mărimea ochiurilor, de fața/ partea considerată și de tratamentul de finisare aplicat fibrelor [25].

Imagini reprezentative sunt redată în fig. 41. Se observă cu linie verde, conturul picăturii conform cu ecuațiile folosite și tangenta la stânga și la dreapta (linie roșie) pe baza carora se calculează CA.



S-a observat că:

- toate probele inițiale au fost hidrofobe  $CA > 90^\circ$ ;
- pretratarea cu plasmă scade unghiul de contact cu  $\sim 5-10^\circ$ ;
- depunerea de  $TiO_2$  crește CA;
- probele pentru care  $CA > 150^\circ$  sunt considerate superhidrofobe;
- valorile CA diferă pentru măsurători efectuate pentru direcția paralelă cu cea privilegiată a tricotului sau pentru direcția perpendiculară;
- comparând valorile CA la probele netratate/ probe tratate cu plasmă, se constată creșterea CA pentru toate probele din lână Merinos-plasmă, probele devenind superhidrofobe;
- valorile CA la probele tricotate din lână Merinos inițiale, au confirmat că fibrele au fost supuse tratamentelor de modificare a suprafețelor, prin finisaje de funcționalizare antipilling, antishrink (antiîmpâslire), sau TEC (peliculizarea fibrei cu rășini);
- valorile CA ale probelor din fire lână Merinos/fire lână Țigaie sunt comparabile, ușor mai mari la fibrele Merinos; *explicația diferențelor*: tratamentele preliminară industriale ale fibrelor lână Merinos, mai subțiri, înainte de filare; tratamentele casnice (mai blânde) ale fibrelor lână Țigaie, fibre mai grosiere față de cele Merinos.

Tabelul 11: Unghiurile de contact pe probele din lână Merinos (\*P=tratament plasmă)

Probe inițiale lână Merinos			
Probă	Unghi contact (CA°) față	Unghi contact (CA°) spate	Caracteristici udare față/spate
LAN1	149,3	134,1	hidrofob/ hidrofob
LAN17	147,0	143,5	hidrofob/ hidrofob
LAN18	133,8	149,9	hidrofob/superhidrofob
Probe lână Merinos tratate cu plasmă			
Probă	CA°(măsurări stânga (Left/L)/dreapta (Right/R))		Caracteristici udare
LAN1	CA1(L)=CA1(R)=164,8		superhidrofob

LAN1P	CA1P(L)=CA1P(R)=148,7		hidrofob
LAN17P	CA17P(L)=CA17P(R)=159,1		superhidrofob
L18P	CA18P(L)=CA18P(R)=161,5		superhidrofob
Probe lână Merinos depuse cu TiO <sub>2</sub> (SG)			
Probă	CA° probă inițială	CA° TiO <sub>2</sub> (SG)	Probă
LAN1	149.3	164.80	LAN1
LAN1+Plasmă	148,7	148.70	LAN1+Plasmă
LAN17+Plasmă	166.4	159.10	LAN17+Plasmă
LAN18+Plasmă	152.0	161.50	LAN18+Plasmă

În concluzie: toate probele supuse determinărilor, manifestă caracteristici hidrofobe/superhidrofobe (de respingere a apei), cu valori CA° :134,1°-166,4°.

Valorile mari ale CA pot fi datorate formării picăturilor pe o suprafață compozită, formată între aer, picăturile de apă și suprafața materialului, în prezența nanorugozităților, așa cum s-a sugerat în referința [26]. Comportamentul lor a fost aproximat cu ajutorul ecuației Cassie-Baxter, în care intervin:  $\theta_C$ , unghiul de contact format pe țesătura tratată;  $\theta_0$ , unghiul de contact format pe materialul textil netratat,  $f$  fracțiunea de suprafață în contact cu picătura de apă [26].

$$\cos\theta_C = f \cos\theta_0 - (1-f) \quad (1)$$

Valorile lui  $f$  au fost calculate pentru fiecare pereche de probe originale/tratate, prezentate în tabelul 15. Deci, fenomenele sunt complexe și dificil de decelat.

Tabelul 15: Parametrul  $f$  și unghiurile de contact pentru probele de lână originale și tratate

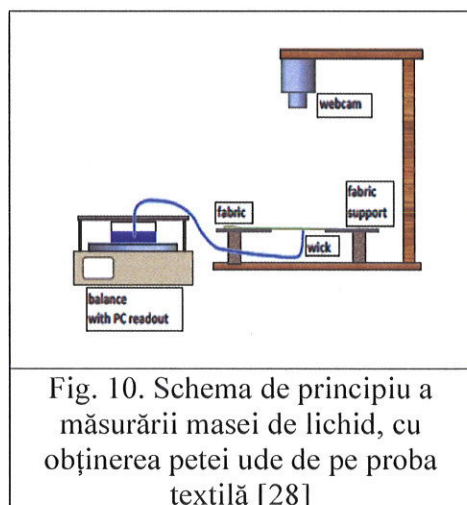
Proba	CA(°)				
	Inițial	ZnO(E)	$f$	ZnO(SP)	$f$
VSKBG	141.2	137.9	(132.39)	151.0	(134.65)
VSKMa	143.9	inițial 112.6, absorbită f.f. repede	1.033	155.7	0.654
BVFrB	152.3	inițial 105.6, absorbită f.f. repede	1.264		--
BCFsK	148.3	inițial 155.2, absorbită f.f. repede	3.463		--
LAN1	149.3	150.3, rol off mare 180°	1.749	151.6	1.577
LAN3	133.8	156.0	2.039		--
LAN4	147.0	148.7, absorbită încet	2.408		--
LAN6	143.9	145.7, volum dublu, rol off mare 180°	0.756	168.8	0.914
LAN18	152.0	137.5, volum dublu, rol off mare 180°	1.284	140.7	0.159
LAN19	149.9	145.3, volum dublu, rol off mare 180°	1.050	165.8	0.146
LAN20	168.0	164.2, volum dublu, rol off mare 180°	1.805		
LAN23				141.2	

### 3. Penetrarea lichidului în materialul textil. Transportul de lichid în țesături (wicking)

Schimbarea profilului picăturii în timpul udării materialului conduce la cinetica de udare [27]. Comportamentul unei picături de apă/picătură soluție de colorant pe un suport tricatat din lână, simplu sau funcționalizat cu TiO<sub>2</sub> poate caracteriza proprietățile hidrofobe și de autocurățare ale

stratului depus. Imagini reprezentative ale avansului picăturilor și ale udării sunt redată mai jos și pot duce la determinarea unghiurilor de contact corespunzătoare.

În scopul observării cineticii de penetrare a picăturilor în țesături, a fost realizat un dispozitiv experimental în care lichidul este răspândit radial de la un rezervor nelimitat (infinat), pe un eșantion de țesătură orizontală, folosind o configurație prezentată în două variante. Dispozitivul permite să se colecteze: 1.-imagini ale petei ude (prima configurație), sau 2.-imaginile sunt colectate simultan, cu monitorizarea scăderii greutateii rezervorului de lichid (a doua configurație). Înregistrarea imaginilor cu o cameră WEB oferă avantaje în procesul de prelucrare.



Penetrarea picăturii în țesătură este legată atât de **udarea** țesăturii de către picatură, cât și de **difuzia** lichidului printre fibre. Au fost elaborate câteva programe [29], și anume de achiziție a datelor și de determinare a suprafeței udate. Astfel, a fost alcătuit în limbaj LabVIEW, un program pentru achiziția de imagini în cadrul unui film tip AVI. Imaginea ecranului monitorului în timpul programului de achiziție a datelor este redată în fig. 18. Se pot corela comenzile din schema logică a programului cu cele existente pe ecran. Datele achiziționate sunt prelucrate astfel încât permit o

abordare statistică a suprafeței petelor de udare. Algoritm dezvoltat pentru analiza suprafeței ude [30] se bazează pe distribuția valorilor de luminozitate (pixeli) și nu pe relația lor spațială. Filmele AVI ale imaginilor petei umede au fost analizate cadru cu cadru, cu un program scris în limbajul LabVIEW, pentru a determina suprafața udă în fiecare cadru (în funcție de timp) [29, 30]. Graficul relației dintre zona udă și numărul cadrului (proporțională cu timpul scurs) este afișat la sfârșitul acestei prelucrări. După procesarea tuturor cadrelor alese, programul produce un fișier text care conține pentru fiecare cadru, zona umedă (în pixeli) și momentul în care a fost dobândit cadrul respectiv.

Pentru o mai bună vizualizare a udării se folosește un colorant dizolvat în apă, în concentrație mică. În cadrul experimentelor, am folosit Albastru de Metilen (Methylene Blue MB), Rodamina 6B (colorant roșu), sau Albastrul Strălucitor FCF (=E133, colorant alimentar). Au fost alese soluțiile de colorant cu care să se producă petele ude și concentrațiile cele mai convenabile pe baza unor studii separate. Literatura de specialitate arată că metodele de a investiga udarea textilelor, pot fi grupate în două tipuri: metode gravimetrice, metode optice.

În prezentul studiu, comportamentul petei umede s-a obținut în mai multe moduri, după cum urmează: 1.-răspândirea apei/picătura așezată din soluția de colorant; 2.-alimentare continuă; 3.-alimentare continuă în paralel cu variația în timp a cantității de lichid absorbit.

### Cinetica de udare urmărită optic și prin creșterea masei țesăturii.

#### Udarea obținută prin alimentarea continuă

Cu dispozitivele experimentale amintite, se pot obține curbe de variație ale suprafeței (sorbite funcție de timp) și masei (sorbite funcție de timp), cum ar fi cele de mai jos [29]. Din fig. 18 b se observă că histograma (din partea dreaptă) indică centrul petei de udare ca fiind cea mai intens udată/colorată zonă, acolo fiind de fapt contactul cu rezervorul soluției de colorant.

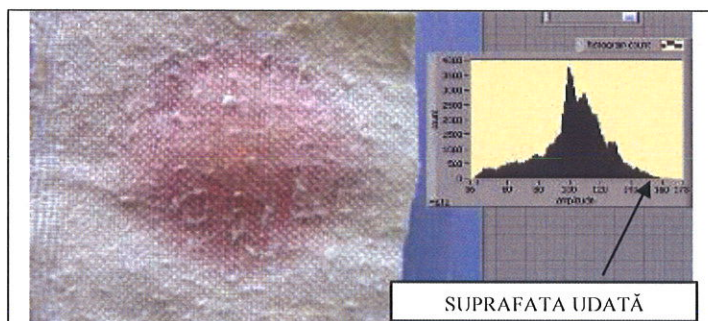


Fig. 18 b Imaginea suprafeței udate (stânga) și histograma corespunzătoare (dreapta)

Variația în timp a petei umede este reprezentată în tabelul 16 (pentru soluția de colorant R6B), în cazul în care alimentarea cu lichid se realizează în mod continuu. Graficele prezintă variația suprafeței în timp, a masei în timp și corelația arie/masă. Se prezintă în paralel histogramele pentru probe de lână și

pentru probe de polyester, pentru a se observa similaritatea histogramei procesului. Fiecare din aceste curbe (tabelul 16) pot fi descompuse cu ajutorul programelor de fitare, care au la bază metoda celor mai mici pătrate. Astfel cinetica de udare se poate stabili pe baza parametrilor evaluați.

Tabelul 16: Variația ariei udate și a masei de colorant funcție de timp și corelația arie /masă

Probă	Substanța test	Imaginea probei	A(t)	M(t)	Corelație arie/masă
LAN21	R6B concentrat alimentare continuă				
LAN18	E133 alimentare continuă				
LAN23	R6B diluat alimentare continuă				

#### 4. Interpretarea statistico-matematică a procesului udării

Programul de achiziție a datelor permite o prelucrare ulterioară printr-o abordare statistică a suprafeței petelor de udare. Algoritmul dezvoltat pentru analiza suprafeței ude [30] se bazează pe distribuția valorilor de luminozitate (pixeli) și nu pe relația lor spațială. Este construită o histogramă a luminozității (în pixeli) planului de culoare selectat și se calculează suprafața totală a histogramei. Estimarea zonei umede depinde de pragul utilizat la procesarea histogramei de luminozitate (în pixeli), pentru fiecare cadru. Pentru a reduce diferite efecte (parazite), este folosit un al doilea ROI. Graficul relației dintre zona udă și numărul cadrului (proporțională cu timpul scurs) este afișat la sfârșitul acestei prelucrări. Programul LabVIEW se poate aplica atât la rezultatele obținute cu dispozitivul de penetrare (alimentare continuă), cât și prin așezarea picăturii. Curbele de mai sus se pot fița cu exponențiale, polinoame, etc., pentru a ajunge la rezultate cinetice interpretabile. Fiecare cadru care conduce la un punct din aceste curbe arată variația suprafeței udate, ce se poate reprezenta intermediar ca și histogramă [29].

#### Cinetica și mecanismul udării

Ecuțiile cele mai potrivite pentru graficele din tabelul 16, reprezintă variația în timp a zonei feței ude și a masei (de colorant) pierdute și absorbite de către suprafața textilă. Modelarea matematică a udării firelor și țesăturilor a fost demonstrată pentru a oferi o modalitate de a înțelege mecanismul de transport al lichidelor prin materialele textile. În unele cazuri, firele textile au fost tratate ca medii poroase prin care transportul de lichid a fost descris de legea lui Darcy [31]. De multe ori s-a presupus că udarea a trebuit să acționeze printr-un pachet de capilare, când porii sunt interconectați, distribuți omogen, iar pentru simplitate, a fost luat în considerare un singur tub. Deoarece fibrele componente acționează ca tuburi capilare, fluxul de lichid poate fi modelat prin cinetica Lucas-Washburn clasică:

$$l^2 = \left( \frac{\gamma \cos \theta}{\eta} \right) r t \quad (2)$$

unde:  $l$ , lungimea capilarului în care a ajuns lichidul;  $t$ , timpul de umezire;  $r$ , raza tubului capilar;  $\eta$ , vîscozitatea lichidului;  $\gamma$ , tensiunea superficială a lichidului;  $\theta$ , unghiul de contact dintre lichid și absorbantul solid. Factorul de proporționalitate este numit constanta transportului de lichid capilar. Ambele tipuri de dependențe duc la ecuații tip Washburn, generalizate apoi de Laughlin:

$$l = a \cdot t^k \quad (3)$$

unde:  $k$  poate avea valori mai mici decât 0.5, pentru diferite tipuri de țesături.



S-a constatat că metoda gravimetrică poate fi folosită cu rezultate bune pentru țesături colorate.

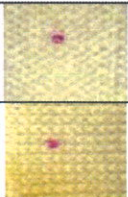
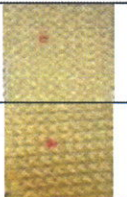
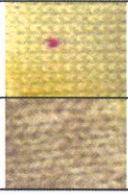
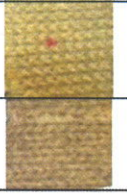


## 6. Determinarea proprietăților fotocatalitice ale probelor depuse cu $\text{TiO}_2$ și $\text{ZnO}$

### A) Iluminare cu dispozitiv experimental de laborator

Au fost alcătuite un dispozitiv de iluminare a probelor. Un aparat foto fotografia suprafețele textile înainte și după iluminare. S-au urmărit astfel de efecte prin depunerea unei picături de soluție de colorant pe probă și fotografierea petei rămase după diferiți timpi de iluminare. Iluminarea s-a făcut cu o lampă (cu arc) cu Xe, de 150 W, plasată în apropierea probei (30 cm). Fotografierea petelor s-a făcut cu un aparat foto obișnuit după diferiți timpi de iradiere, până în situația ideală, la dispariția petelor; în realitate, se observă doar scăderea intensității petelor.

Efectul nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$ , cu privire la proprietățile de auto-curățare ale probelor de tricot de lână, a fost examinat pentru a se observa decolorarea petelor de Albastru de Metilen. Se observă cum culoarea inițială a petelor probelor de tricot de lână nefuncționalizate diferă prea puțin de cea a celor încărcate cu nanoparticule de  $\text{TiO}_2$ . Imaginea probei 24/  $\text{TiO}_2$  din tabelul 18 arată clar că după 12 ore de iluminare UV, pata de Albastru de Metilen de pe probele de tricot de lână a rămas aproape intactă. S-a încercat un alt colorant, Rodamina 6B, atât în soluție 0.001 M, cât și diluat de 100 ori. Rezultatele finale se văd în tabelul 20.

Tabelul 20: Picături de Rodamina 6B depuse pe țesături, inițial și după iluminare

Probă	Rodamina 6B 0.04 mM, după uscare	Rodamina 6B 0.04 mM, după iluminare 12 h
$\text{TiO}_2/\text{LAN1}$		
$\text{TiO}_2/\text{LAN17}$		
$\text{TiO}_2/\text{LAN21}$		

### B) Decolorarea Albastrului de Metilen la iradiere cu lumină UV sau Vis, folosind PCC2

Proprietățile fotocatalitice ale probelor depuse au fost testate cu un tester profesional: Photocatalysis Evaluation Checker model PCC2 (ULVAC RIKO), folosind Albastrul de Metilen (MB) drept colorant de testare, care urmează să fie degradat [32]. Aparatul este schematizat în fig. 22 [33]: experiențele de fotocataliză cu PCC2 au fost efectuate prin iradiere cu lumina UV și Vis. Uneori probe care nu arătau depuneri cristaline prin raze X, sau chiar prin SEM, dădeau totuși semnal de scădere a curbelor cinetice; prezentăm reunite, aceste caracteristici.

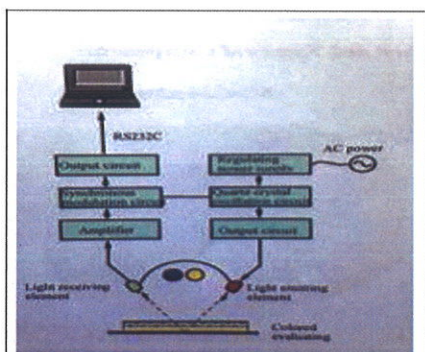
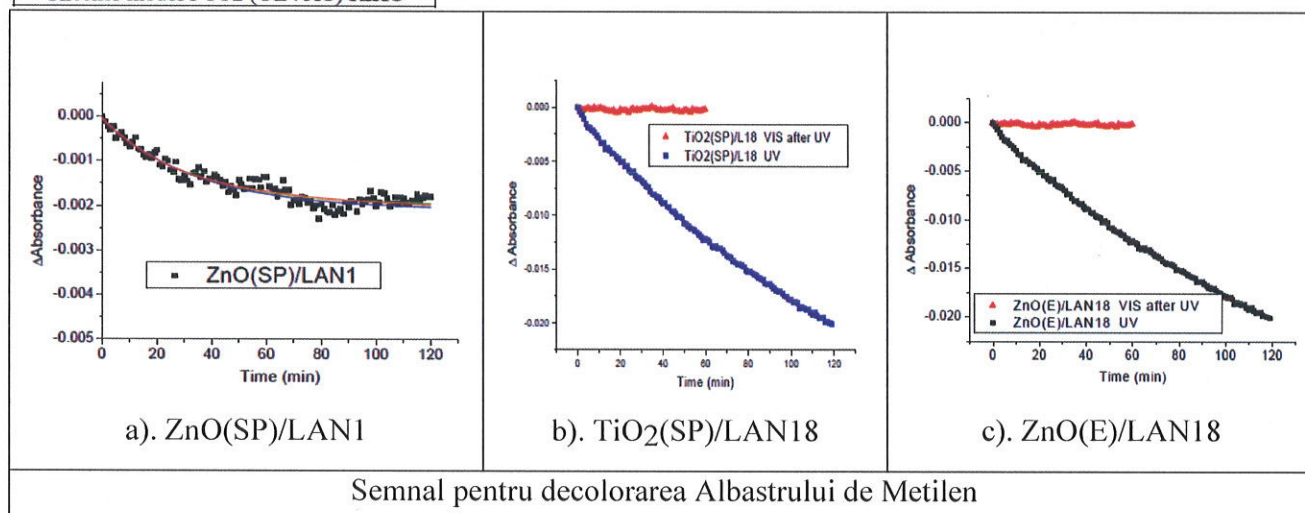


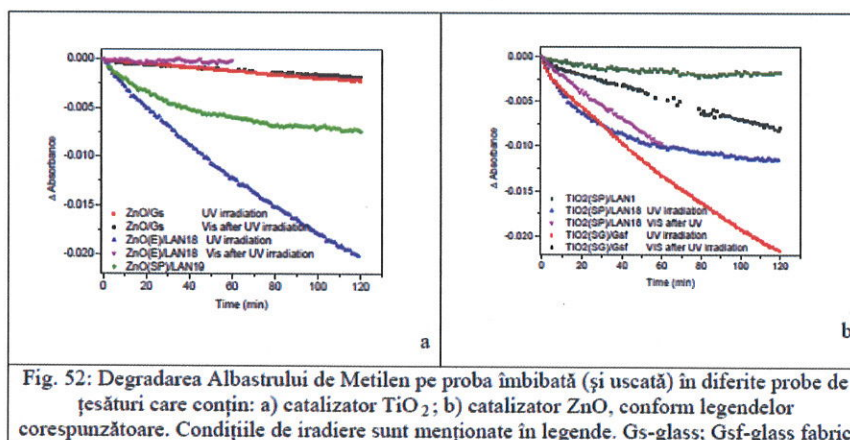
Fig. 22: Schema de principiu a testerului profesional: Photocatalysis Evaluation Checker model PCC2 (ULVAC) RIKO

Curbele cinetice sunt redată mai jos împreună cu principalele proprietăți structurale reluate pentru explicarea comportării la fotocataliză.

Deși pentru unele probe sunt dovezi clare că oxidul semiconductor este depus, totuși fotocataliza nu are loc; probabil oxidul semiconductor este într-o stare (cristalină) nereactivă, sau posibile straturi de aer despart oxidul de colorant.



Dependența de timp a degradării MB prin iradiere este ilustrată [29] în fig. 52, pentru unele cazuri investigate.



Variația absorbanței la sistemele investigate, poate fi atribuită celor două procese care au loc: desorbția colorantului MB de pe suportul catalizatorului, care crește absorbanta (în cazul reacției în

soluție) și degradarea MB, care scade absorbanta. Deși pentru unele probe avem dovezi clare că există oxidul semiconductor depus, totuși fotocataliza nu are loc, cel mai probabil că acesta este într-o stare (amorfă) nereactivă. Una dintre explicații ar fi că există posibile strat-uri de aer, care despart oxidul de colorant.

Tabelul 22: Constantele aparente de viteză pentru decolorarea MB și parametrii estimați din curbele cinetice realizate cu PCC2 [34]

Probă	$k'$ (min <sup>-1</sup> )		Chi <sup>2</sup>
	UV	Vis	
ZnO(SP)/LAN1	31.8		2.2741E <sup>-8</sup>
ZnO(E)/LAN18	155.0		5.3785E <sup>-4</sup>
ZnO(SP)/LAN18	155.0		5.3785E <sup>-4</sup>
ZnO(SP)/LAN19	36.4		3.7453E <sup>-5</sup>
ZnO(E)/VSKBG	No		
TiO <sub>2</sub> (SP)/VSKBG		No	
TiO <sub>2</sub> (SG)/VSKBG	No		
ZnO & Ag(1-5%)-ZnO	0.004-0.013		
TiO <sub>2</sub>	0.067		

•iradierea VIS a avut loc ulterior iradierii UV

Modelul Langmuir-Hinshelwood descrie cinetica procesului de mineralizare; se presupune că reacțiile au loc la suprafața particulelor de catalizator în care intervin:

$$r = \frac{dC}{dt} \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \quad (5)$$

$r$ , viteza de oxidare a reactantului (mg/L.min);  $C$ , concentrația reactantului (mg /L);  $t$ , timpul de iradiere (min);  $k$ , constanta vitezei de reacție (mg/min);  $K$ , coeficientul de adsorbție a soluției de colorant (L/mg);  $k'$ , constanta de viteză aparentă (min<sup>-1</sup>), care include contribuțiile din viteza de transfer de masă a colorantului la suprafața fotocatalizatorului și reacțiile de suprafață inerente. Valorile parametrilor sunt în concordanță cu cele găsite în literatură pentru cazuri apropiate/înrudite. Textilele depuse la temperatura camerei cu particule oxidice de TiO<sub>2</sub> sau ZnO prezintă activitate fotocatalitică la iradiere UV și Vis.

## CONCLUZII

Au fost utilizate mai multe probe (20) din lână, de tip Merinos sau Țigaie, probe sub formă de tricot (17) sau țesătură (3), atât din surse industriale (15+3), cât și casnice (2), care să permită studiul comparativ al proprietăților hidrofobe/hidrofile și al proceselor de hidrofobizare/hidrofilizare a materialelor textile investigate. Au fost aleși doi dintre cei mai cunoscuți oxizi semiconductori, dioxidul de titan și oxidul de zinc, care au multiple aplicații. Funcționalizarea suprafețelor textile cu

nanoparticule din oxizi semiconductori s-a realizat prin metode simple, eficiente și relativ accesibile, care conduc eficient la formarea stratului de oxizi. În analiza datelor au fost aplicate metode automate bazate pe algebra liniară multidimensională și statistica multiliniară. Modelele statistico-matematice au fost aplicate la datele privind probele textile și mai ales, la procesele investigate.

În cadrul tezei au fost:

- aprofundate metodele de studiu ale proprietăților hidrofobe/hidrofile la unele țesături de lână (romaneasca și comerciala, prelucrate casnic și industrial) caracterizate complex, prin diferite metode;
- alcătuite dispozitive experimentale;
- dezvoltate programe de achiziție și prelucrare;
- testate dispozitivele și programele menționate pe probe din fibre naturale (lana), mai puțin investigate pe plan mondial, pentru care comportamentul la udare era cunoscut (țesături de poliester);
- alese soluțiile de coloranți test și concentrații convenabile pe baza unor studii separate
- aplicat programului de prelucrare / evaluarea suprafeței udate, la dispozitivul de penetrare prin așezarea picăturii;
- urmărite proprietățile de autocurățare (self cleaning) la textile de lână funcționalizate prin depunere de  $\text{TiO}_2$  (SG); comportarea probelor a fost încadrată într-un model, fie un model care considera textura probelor și grosimea firelor, fie un model bazat pe mecanisme de udare, transport, chiar excitare cu fotoni;
- alcătuit dispozitivul de iluminare a țesăturilor și de fotografiere a suprafețelor textile înainte și după iluminare;
- pregătite 5 comunicări la conferințe naționale cu participare internațională.

#### ***Elementele de noutate ale tezei***

- realizarea funcționalizării unor probe textile mai puțin investigate în literatură, și anume a unor probe din lână, prin depunerea de (nano) particule de oxizi semiconductori;
- realizarea unor dispozitive de laborator care să permită studiul transportului apei prin țesături;
- utilizarea unor probe din lână (autohtonă) Țigaie, pe lângă cele din lână Merinos;
- realizarea programului de achiziție a datelor din filmul cu imaginile picăturilor, care a permis prelucrarea în continuare a imaginilor electronice ale suprafețelor materialelor textile;
- realizarea programului de prelucrare a imaginilor suprafețelor udate, cu evaluarea ariei petei ude;

- analiza proprietăților hidrofobe/hidrofile la tricoturi și țesături din lână, prin folosirea programului de evaluare a ariei petei ude;
- urmărirea proprietăților de autocurățare la țesături și tricoturi din lână prin metoda test a decolorării unui colorant;
- extragerea unor informații importante pentru caracterizarea suprafețelor textile după tratament, prin aplicarea metodelor statistice utilizate în analiza spectroscopică;
- studiul fenomenului udării textilelor, care permite să se facă distincția structurilor țesute/tricotate cele mai potrivite, care să permită cea mai ușoară îndepărtare a transpirației la purtare;
- investigarea proprietăților fotocatalitice ale materialelor depuse, în vederea stabilirii unor potențiale aplicații; textilele depuse la temperatura camerei cu particule oxidice de TiO<sub>2</sub> sau ZnO prezintă activitate fotocatalitică la iradiere UV și Vis;
- datele de reflectanță pot servi direct la analiza comportării la decolorare a coloranților utilizați;
- cinetica decolorării urmează un ordin aparent și anume pseudo întâi.

Rezultatele obținute până acum, au consolidat expertiza privind caracterizarea sistemelor material textil-oxid semiconductor prin metode de udare și transport de lichid a grupului de lucru. Această expertiză va fi valorificată în continuare prin găsirea unor potențiale aplicații ale textilelor realizate la nivel industrial. Aceste rezultate au fost comunicate la cinci conferințe naționale cu participare internațională, în două articole, unul apărut în reviste cotate ISI și altul în curs de apariție tot în revistă ISI, iar al treilea articol este în stadiu avansat de finisare, tot pentru un jurnal ISI.

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- 1 Patnaik, A., Rengasamy, R.S., Kothari, V.K., Ghosh, A., Text. Prog. 38 (2009) 1-105
- 2 Baron, T., Biji, E., Wagner, P., Isaic-Maniu, Al., Korca, M., Porojan, D., Statistică teoretică și economică, Ed. Didactică și Pedagogică București (1996) pp 22-64, 70-75, 95-98
- 3 Gowri, S., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Souto, A.T.P., Esteves, M., F., Text. Res. J. 80(13) (2010) 1290–1306
- 4 Bușilă, M., Mușat, V., Textor, T., Mahlting, B., RSC Adv. 5 28 (2015) 21562-21571
- 5 Dumitrescu, I., Sunjing, K., Iordache, O., Basim, B., Popescu, A., Ukelge, G., Vărzaru, A., Industria Textilă (2015) 66 5 296-305
- 6 Ibănescu (Bușilă), M., Mușat, V., Textor, T., Badiliță, V., Mahltig, B., J. Alloys. Compd. 610 (2014), 244–249
- 7 Surdu, L., Stelescu, M.D., Mănăila E., Nicula, G., Iordache, O., Dincă, L.C., Berechet, M.D., Vameșu, M., Gurău, D., Bioinorg. Chem. Appl. (2014) Article ID763269 16 pages
- 8 **Bîrzu, M.**, Frunză, L., Zgură, I., Frunză, S., Ganea, C.P., Diamandescu, L., Cotorobai, V.F., The 8<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials ROCAM (2015) poster

- 9 Schlesinger, M., Modern Electroplating, 4th ed., Schlesinger M. and Paunovic M., Editors, New York: Wiley Intersci. (2000) pp 201-226
- 10 Manole, A., Dăscăleanu, V., Dobromir, M., Luca, D., Surf. Interface. Anal. 42 (2010) 947-954
- 11 Vișa, M., Cârcel, R.A., Andronic, L., Duță, A., Catal. Today, 144(1-2), (2009) 137-142
12. Menicu, M., Moanță, A., Năstac, D., Moțoc, A., Piticescu, R., Rev. Rom. Mater., 41 (3) (2011) 192-200
- 13 **Bîrzu, M.**, Cotorobai, V.F., Zgură, I., Ganea, C.P., Frunză, S., Diamandescu, L., Frunză, L., Simpozionul Internațional Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă-PRIOCHEM (2014) poster
- 14 Preda, N., Enculescu, M., Enculescu, I., Soft. Mater., 11(4) (2013) 457-464
- 15 Zgură, I., Beica, T., Mitrofan, I.L., Mateiaș, C.G., Pîrvu, D., Pătrașcu, I., Dig. J. Nanomater. Biostruct. 5(3) (2010) 749-755
- 16 Beica, T., Frunză, L., Nistor, L.C., Zgură, I., Dorogean, A., Cărpuș, E., Rom. J. Phys. 54 (3-4) (2009) 391-400
- 17 Tschegg, S.E., Seidel, R. (Editors), Proceedings of the COST Strategic Workshop (13-15 April 2010) Vienna Austria by BOKU-Institute of Physics and Materials Science, pp 100, 115, 138 on-line at: [http://www.map.boku.ac.at/fileadmin/data/H03000/H89000/H89200/Bio-Inspired\\_Materials](http://www.map.boku.ac.at/fileadmin/data/H03000/H89000/H89200/Bio-Inspired_Materials).
- 18 Wendlandt, W. W, Hecht, H G, Reflectance Spectroscopy (1966) New York: Interscience
- 19 Kortum, G., Reflectance spectroscopy: Principles, methods and applications, Springer Verlag (1969) New York
- 20 Ghițuleasa, C., Visileanu, E., Fibre naturale de origine animală, Ed. AGIR București (2013) pp 54-57
- 21 Gallagher, W., FTIR Analysis of Protein Structure, available at: [http://www.chem.uwec.edu/Chem455\\_S05/Pages/Manuals/FTIR\\_of\\_proteins.pdf](http://www.chem.uwec.edu/Chem455_S05/Pages/Manuals/FTIR_of_proteins.pdf).
- 22 Xia, Z., Yao, C., Zhou, J., Ye, W., Xu, W., Text.Res. J. (2016) 86 (8) 856-867
- 23 Chen, L., Wang, B., Chen, J., Ruan, X., Yang, Y., Text.Res.J. 86(5) (2016) 533-542
- 24 Fraser, R.D., MacRae, T.P., Rogers, G.E., Nature (1962) 193 1052–1055
- 25 Frunză, L., Zgură, I., Frunză, S., Ganea, C.P., Cotorobai, F., The 7th International Conference on Advanced Materials ROCAM (2012) Brașov, Romania 154
- 26 Ashraf, M., Campagne, C., Perwuelz, A., Champagne, P., Leriche, A., Courtois, C., J.Colloid Interf. Sci. (2013) 394, 545-553
- 27 **Bîrzu, M.**, Cotorobai, V.F., Frunză, S., Zgură, I., Ganea, C.P., Frunză, L., 16<sup>th</sup> International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSICHEM–16, Galați România (2016)
- 28 Cotorobai, V.F., Zgură, I., **Bîrzu, M.**, Frunză, S., Frunză, L., Colloids. Surf. A Physicochem. Engn. Aspects 497 (2016) 146–153
- 29 <http://www.infim.ro/projects/complex-characterization-coatedfunctionalized-textiles-wettability-direct-analysis>
- 30 **Bîrzu, M.**, Zgură, I., Ganea, C.P., Cotorobai, V.F., Frunză, S, Frunză, L., a XXXIII-a Conferință Națională de Chimie (01–03 octombrie 2014) Căciulata județul Vâlcea poster
- 31 Whitaker, S., in Porous Media 1 (1986) 3-25
- 32 Zgură, I., Frunză, S., Frunză, L., Enculescu, M., Florica, C., Ganea, C.P., Negrilă, C., Diamandescu, L., J. Optoelectr. Adv. Mater. 17 (7-8) (2015) 1055-1063
- 33 Frunză, L., Diamandescu, L., Zgură, I., Frunză, S., Ganea, C.P., Negrilă, C.C., ROMCat (2016) Oral presentation
- 34 Frunză, L., Diamandescu, L., Zgură, I., Frunză, S., Ganea, C.P., Negrilă, C.C., Enculescu, M., **Bîrzu, M.**, *acceptat la Catalysis Today 2017.*