

Etapa IV

Concepția unui kit portabil, care conține: o suspensie HAp pentru dezinfectia biologică, un patch-gel pe baza FA cu nanostructuri anorganice, de curățare și restaurare a microstructurilor stucaturilor și elementelor decorative. Teste efectuate pe fragmente de piatră decorativă dislocate din monumente (piese fără valoare de patrimoniu) și piese similare (de asemenea fără valoare de patrimoniu). Diseminarea rezultatelor.

Rezultate obtinute

- *Tehnologie pentru hidroxiapatita funcționalizată cu FA cu și fără pigmenți: 1 articol, luna 30;*
- *Nanotehnologie pentru inhibarea consolidării pereților, și aderența pigmenților: 1 Articol-luna 35;*
- *Raport final - luna 39; Cerere brevet – luna 30*

Activitati

- *Metode și sisteme de optimizare bazate pe nanotehnologiile dezvoltate*
- *Dezvoltarea metodei de tratament conservativ a stucaturilor și decoratiunilor de fatada*
- *Concepția unui kit portabil, care conține: o suspensie HAp pentru dezinfectia biologică, un patch-gel pe bază CMC cu nanostructuri anorganice, de curățare și restaurare a microstructurilor stucaturilor și elementelor decorative și a pasta, bazată pe HAP / FA, cu sau fără pigmenți, de revigorare a culorii din stucaturile supuse restaurării cât mai aproape de original.*
- *Teste efectuate pe fragmente de piatră decorativă dislocate din diverse monumente (fără valoarea de patrimoniu) și piese similare (fără valoare de patrimoniu)*
- *Diseminarea rezultatelor.*

1. Introducere

Impactul pericolelor naturale asupra diverselor monumente și piese de patrimoniu cultural este o preocupare majoră pentru siguranța și dezvoltarea societății umane. Termenul moștenire culturală a fost deja cunoscut de la antichitate [1] și are o latură foarte largă în funcție de țară, concepția autorului și opera în sine. Moștenirea culturală este o expresie a modului în care o comunitate s-a dezvoltat și a trăit, a lăsat pentru viitoarele generații obiceiuri, practici, locuri, obiecte, expresii artistice și valori. Se cunosc câteva categorii de patrimoniu: patrimoniul cultural și patrimoniul natural; moștenirea culturală poate fi împărțită în materiale și necorporale. Patrimoniul cultural tangibil poate fi ramificat în mod mobil (monede, picturi, sculpturi și manuscrise), ICH (situri arheologice, monumente) și patrimoniul cultural subacvatic (ruine subacvatice și orașele, naufragiații) (ICOMOS 2002).

Studiile referitoare la deteriorarea suprafeței la picturile de ulei din secolele XVII-XX se aplică, în general, anumitor pigmenți. Înnegrirea vermillionului și decolorarea lui, coloranții organici, implică atât fenomenele de degradare a suprafeței, cât și cele induse de

lumină - reacții fotochimice. Whitening / blanching a fost, de asemenea, atribuită utilizării de pigmenți higroscopici bogați în silicați (pământ verde, ultramarin, cretă) [Groen 1988; Epley 2000]. Cu toate acestea, ar trebui să luăm în considerare și rolul grăsimilor și săpunurilor metalice (plumb) în formarea cu depunerile de suprafață (insolubile), precum și reacții cu surse anionice din mediu pentru a forma săruri anorganice cum ar fi sulfati și carbonați, comparabile cu depozitele de suprafață întâlnite pe picturile moderne și obiecte din metal și sticlă. Recent, crustele de suprafață deteriorate au fost examinate, și s-a constatat că straturile de smalt identificate prezintă asemănări în formare cu deteriorarea sticlei [Spring et al. 2005]. Până în prezent, formarea de cruste albe și de culoare albă pe maro închis și filmul de vopsea neagră în picturile de ulei din secolul al XVII-lea nu a fost examinate în detaliu, în ciuda apariției pe scară largă și a impactului vizual puternic pe care îl impun în picturi. Acest lucru poate avea legătură cu faptul că negrul de culoare este mai puțin atrăgător în comparație cu tonurile albastre sau roșii și mai greu de clasificat în termeni artistici și că astfel de straturi subțiri pe suprafața vopselei sunt provocatoare din punct de vedere analitic datorită limitărilor tehnicilor analitice.

Formarea și cristalizarea săpunurilor metalice în straturile de vopsea de ulei reprezintă o problemă importantă în conservarea picturilor în ulei. Reacțiile chimice și procesele fizice care sunt implicate în eliberarea ionilor metalici din pigmenți și acizi grași din liantul pentru obținerea depozitelor de săpunuri metalice cristaline până în prezent au rămas insuficient înțelese.

S-au utilizat următoarele tehnici spectrale: spectroscopie infraroșu cu Transformata Fourier atenuată (ATR-FTIR) asupra amestecurilor de modele de acid palmitic, palmitat de plumb sau palmitat de zinc și ulei de in pentru studiul tranziției de la materialul amorf la grăsimea cristalină acid sau săpun metalic. S-a observat că în etapa finală are loc o cascada de procese care conduc la degradarea vopselei de ulei legate de săpun metalic. Acidul palmitic precum și săpunurile metalice au prezentat comportament de solubilitate aproape ideal. Totuși, s-a constatat că, în apropierea temperaturii camerei, atât plumbul, cât și palmitatul de zinc sunt practic insolubile în ulei de in. Interesant este faptul că rata de cristalizare a săpunului metalic și a acizilor grași a scăzut rapid odată cu gradul de polimerizare a uleiului de in, conducând eventual la sisteme în care săpunurile metalice sunt capturate cinetic într-o stare semicristalină. Pentru a explica diferitele morfologii ale agregatelor de săpun metalice observate în straturile de vopsea pe bază de ulei, se propune ca factorii care afectează probabilitatea nucleării cristalului și viteza creșterii cristalului să joace un rol crucial, cum ar fi expunerea la căldură sau solvenți de curățare și prezența microfracturilor.

De aceea se impune o nouă compoziție de recondiționare a tuturor elementelor decorative printre care și stucaturile și ornamentele de pe fațadă sau cele din interior, și reconstituirea aspectului inițial al elementelor ornamentale deteriorate pe baza de hidroxiapatită și acizi grași, pe de o parte și hidroxiapatita cu argilă silicatică, pe de alta parte. care dizolvate în apă, se poate aplica de la simplele tencuieli de parament, la picturile murale.

Vopsele de ulei care picură.

Când conservatorul Petria Noble a privit mai întâi la "Lecția de anatomie a doctorului Nicolaes Tulp" al lui Rembrandt, sub microscopul din 1996, a fost surprinsă să găsească niște mici picături pe suprafața picturii de aproape 400 de ani. Fiecare crater minuscul avea doar câteva

sute de micrometri în diametru. Suprafața picturii a fost în întregime străpunsă de aceste structuri curioase, oferindu-i o suprafață plictisitoare, destul de tulbure.

Săpunurilor metalice formate includ nonanoatul de plumb, identificat prin bucăți de material alb strălucitor. Secțiunile transversale ale craterelor și bucăților au arătat că multe globule sferice albe - unele le-au asemănat cu ouă de insecte - se adunau sub suprafața picturii. Când se formează săpunuri metalice la stratul de bază al unei pictură, opera de artă se poate exfolia și se distruge. Aceste erupții bulbice - deseori numite proeminente - sunt de departe cea mai frecventă manifestare observată a săpunurilor de metal. Acizii grași liberi migrează la suprafața unei picturi, producând o ceață albă cunoscută sub numele de eflorescență. Deși deranjante și adesea recurente, eflorescențele pot fi deseori eliminate de conservatori cu tehnici standard de curățare. Mai problematică este atunci când acizii grași liberi întâlnesc ioni metalici pe suprafața picturii. Când se întâmplă acest lucru, săpunurile metalice tind să cristalizeze în cruste dure și întunecate care nu pot fi îndepărtate cu solvenți de curățare. Una dintre cele mai problematice locuri pentru săpunurile metalice care se formează este la stratul de bază al picturii. Aici, expansiunea și alunecarea săpunului pot slăbi aderența dintre straturile de vopsea, provocând ridicarea și desprinderea vopselei. Acest fenomen de delaminare este asociat cu formarea de săpun de zinc și este văzut cel mai adesea în picturi moderne și contemporane din secolele 19 și 20. La mijlocul secolului al XIX-lea, albul de zinc a fost introdus ca o alternativă mai sigură la albul de plumb pentru vopsea. Problema este că zincul pare să aibă o tendință mult mai mare și mai rapidă pentru formarea săpunului metalic decât conduce. Așadar, prezența zincului la fundația unui tablou, poate face ca opera de artă să fie deosebit de vulnerabilă la formarea săpunului.

Introducerea zincului nu este singura adăugare modernă pentru a picta rețete care a stabilit scena pentru producția mai rapidă și mai dramatică de săpunuri metalice. De exemplu, Klaas Jan van den Berg, om de știință la Agenția Patrimoniului Cultural din Țările de Jos, indică utilizarea în creștere a agenților de extindere a vopselelor, cum ar fi stearatul de aluminiu. La începutul secolului al XX-lea, producătorii de vopsele au început să adauge stearat de aluminiu, un săpun metalic în sine, deoarece îmbunătățesc dispersia pigmentilor în ulei și împiedică separarea acestora în tub. Adăugarea de stearat de aluminiu ajută, de asemenea, linia de jos a producătorului de vopsea, permițându-i să "utilizeze mai puțin pigment, făcând vopseaua mai ieftină". Artiștii îi plac, de asemenea, ca aditiv, deoarece conferă vopselei o textură dulce și pufoasă aplicați unei pânze. Problema cu adăugarea stearatului de aluminiu este faptul că stearatul se eliberează rapid din aluminiu, creând un rezervor de acizi grași liberi care pot forma săpunuri cu alți ioni mai problematici în pictura.

Oamenii de știință studiază acum modul în care alte constituenți chimici ai vopselei afectează formarea săpunului metalic. De exemplu, unii doresc să determine dacă modificarea formei și dimensiunii particulelor pigmentului metalic poate reduce tendința sa de a forma săpunuri. Între timp, alții studiază dinamica formării săpunului metalic, încercând să înțeleagă rata de difuzie a componentelor săpunului metalic printr-o pictură, cât de precis ioni metalici coordonează acizii grași în săpunuri și de ce unele săpunuri metalice se formează mai repede decât altele. Este important să se găsească modalități de restaurare și conservare a picturilor afectate de formarea de săpun metalic. Deoarece umiditatea accelerează formarea săpunului metalic, conservatorii se tem că curățarea ușoară cu apă - pâinea și untul strategiilor de curățare a capodoperelor - ar putea să activeze formarea de săpun metalic sau să facă rău picturii.

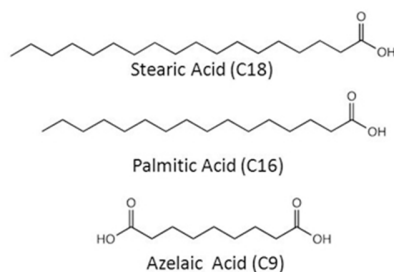
Picăturile conțin componente ale uleiului de plante utilizat la vopsea. Aceste componente au format miceliuri, s-au acumulat, au înmuiat vopseaua și apoi au început să curgă pe partea laterală a unei pânze. Fenomenul poate fi cauzat în parte de modificări ale tipului de ulei utilizat ca liant. De exemplu, în secolul XX, producătorii de vopsele de ulei au început să adauge alte uleiuri vegetale, cum ar fi uleiul de floarea-soarelui, uleiului tradițional de in. Uleiul de floarea-soarelui are o tendință mai mică de a se îngălbeni în timp - o caracteristică de dorit în vopselele albe sau alte culori deschise. Problema este că uleiul de floarea-soarelui are mai puține legături duble în acizii grași atașați la structura glicerolului. Fără legături duble ample, vopseaua "uscătă" are mai o grosime mai mică decât o pictură creată de o vopsea pe bază de in. Mai mult, trigliceridele din uleiurile de vopsea se descompun în părți componente care nu sunt ancorate una de cealaltă și care încep o nouă viață care formează miceli care curg dintr-o suprafață a picturii. Pentru a eluda problema formării de săpunuri metalice, se îmbunătățește astfel longevitatea operelor de artă, o abordare practică este de a determina modul de prevenire a migrării ionilor care contribuie la aceasta problema.

Oxidul de zinc este un pigment predominant de vârstă industrială care reacționează ușor cu acizii grași din vopselele pe bază de ulei pentru a forma carboxilați de zinc. Agregatele de stearat de zinc sunt asociate cu deteriorări la picturile din secolul al XIX-lea și al XX-lea. Studiul actual utilizează spectroscopia infraroșie cu transformare Fourier (FT-IR), convențională și sincrotronă, pentru a investiga compoziția carboxilatului metalic într-o gamă de vopsele de ulei de artificii în vârstă de vârstă naturală și delimitare a filmului de vopsea de referință. Vopselele conțin oxizi de zinc în monoterapie sau în combinație cu albe de plumb, alb titan și stearat de aluminiu și sunt preparate cu uleiuri de in și ulei de sofrănel. Reflexia totală atenuată (ATR) -FT-IR utilizând sursa convențională identifică diferențele marcate în profilurile carboxilatului între suprafețele expuse și protejate într-un număr mare de eşantioane. Microspectroscopia Sincrotron FT-IR a secțiunilor transversale de vopsea a hârtiilor distribuie distribuțiile de carboxilat metalic la o rezoluție spațială ridicată și rezolvă gradientele de concentrație largi și separarea de fază la scară micrometrică a speciilor carboxilat. Stearatul de aluminiu, un aditiv comun de vopsea, se pare că influențează distribuția carboxilaților de zinc mai puternic decât compoziția de pigment sau tipul de ulei. Prezența stearatului de aluminiu are ca rezultat concentrații mai mari și o separare mai pronunțată a carboxilaților de zinc C16 și C18 din zinc, în marginea vopselei cea mai apropiată de substratul poliesteric. Prezența stearatului de aluminiu în asociere cu oxidul de zinc are o influență clară asupra formării și distribuției carboxilatului de zinc, cu implicații potențiale pentru stabilitatea pe termen lung a picturilor vulnerabile.

Prepararea nanoparticulelor HAp-FA

Procedeu tipic de sinteză pentru prepararea particulelor de nanoparticule HAp este după cum urmează 5 ml apă deionizată, 5 ml etanol și 5 ml acid oleic au fost amestecate sub agitare timp de cinci minute, 10 ml soluție apoasă conținând $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,05 M) a fost adăugat prin picurare în sistemul de solvenți ternari de mai sus și 10 minute mai târziu s-au adăugat prin picurare 10 ml de soluție apoasă conținând 0,03 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. pH-ul soluției de reacție a fost menținut la pH 10,0 prin utilizarea amoniacului apos și agitarea a fost alungită la aproximativ 24 ore. Produsul rezultat a fost spălat de trei ori cu apă urmat de etanol și apoi uscat la 40 ° C. Urmată de compozitul sintetizat, s-a sinterizat timp de 12 ore la 850 ° C într-un

cuptor cu mufe, pentru a îndepărta matrița de acid gras pentru a obține nanoparticule HAp. În mod similar, sinteza nanoparticulelor a fost efectuată în acidul linoleic și acidul lauric prin intermediul acidului oleic.



Caracterizarea HAp functionalizate cu acizi grași

Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR) a fost utilizată utilizând un spectrometru FTIR tensor 27 din seria Bruker în domeniul de 400-4000 cm^{-1} cu rezoluție de 2 cm^{-1} și 16 scanări. Probele de testare s-au preparat prin amestecarea unei probe de pulbere de probă de 0,2 g împreună cu 1 g de KBr pentru a realiza o peletă utilizând o presă de mână.

Analiza prin difracție cu raze X (XRD) a fost efectuată pentru a investiga compoziția de fază și cristalinitatea compusilor investigați. Această analiză a fost efectuată cu un difractometru Bruker D8 Advance cu sursă monocromatică Cu K α operată la 40 kV și 30 mA. Au fost utilizate o tensiune de accelerație de 30 kV și un curent de 15 mA. Analiza a fost efectuată în intervalul 20 de la 10 la 60 $^{\circ}$ în modul de scanare pas cu o dimensiune de 0,02 $^{\circ}$ și la o rată de scanare de 0,02 $^{\circ}/\text{min}$.

Morfologia și microstructura au fost examinate utilizând **SEM-EDS** (VEGA3 TESCAN) acționată la o tensiune de accelerație de 10 kV echipată cu analiză de raze X cu dispersie energetică (EDS).

Rezultatele FTIR indică faptul că unele dintre pozițiile vârfurilor și intensitatea HAp corespunzătoare au fost absente Figura 1a. O altă diferență vizibilă privește banda de 500 până la 1300 cm^{-1} , care arată că intensitatea vârfurilor a scăzut cu formarea HAp legat de acidul lauric și de acidul linoleic, fig 1b. Spectrele FTIR din figura 1c demonstrează vârfurile de la 573, 595, 964, 1034, 1091 cm^{-1} atribuite grupării PO $_4$ -o grupă de nano-HAp. Maximul la 3633 cm^{-1} derivă din grupul hidroxil din HAp sintetizat în matrița acidului oleic. Rezultatul FTIR din Figura 1c confirmă formarea HAp cu acid oleic.

În difractogramele XRD, s-au distins picurile reprezentative de difracție ale Ca $_{10}$ (PO $_4$) $_6$ (OH) $_2$ hexagonale, care pot fi indicate conforme cu datele standard ale JCPDS Nr. 09-0432 [21,22]. Vârfurile caracteristice corespunzătoare la 26,32,33,40 atribuite planurilor corespunzătoare (002), (211), (300) și respectiv (310) prezentate în figura 2c. Pe baza acestei observații, structura cristalină a HAp a fost stabilită prin sinteza. Sinteza template a diferitelor acizi grași să modifice cristalinitatea și morfologia nanomaterialelor, acidul lauric și acidul linoleic au redus intensitatea și natura cristalină a HAp sintetizată prezentată în figurile 2a și 2b. Aceasta indică faptul că acizii nu au putut influența formarea completă a HAp. Modelul XRD dezvăluie din nou formarea de HAp împreună cu fosfatul tricalcic.

Imaginile SEM arată că HAp are structură de particule. Acizii grași controlează morfologia dimensiunii și structurii particulelor. Morfologia particulelor a fost modificată în acizi grași diferiți cum ar fi acidul lauric, acidul linoleic și acidul oleic. Particulele sferice au apărut în acidul oleic ca șablon, datorită legăturii încrucișate între grupa carboxilat de lanțuri de acizi grași și Ca^{2+} .

References

1. Liu XH, Smith LA, Hu J, Ma PX (2009) [Biomimetic nanofibrous gelatin/apatite composite scaffolds for bone tissue engineering. Biomaterials 30: 2252-2258.](#)
2. Katti KS (2006) [Why is nacre so tough and strong? Mater SciEng C26: 1317-1324.](#)
3. VermaD,Katti KS,KattiDR (2008) [Effect of Biopolymers on Structure of Hydroxyapatite and Interfacial Interactions in Biomimetically Synthesized Hydroxyapatite/Biopolymer Nanocomposites. Ann Biomed Eng 36: 1024-1032.](#)
4. Rodri'guez-Navarro AB,CabraldeMelo C, Batista N, Morimoto N, Alvarez-Lloret P, et al.(2006) [Microstructure and crystallographic-texture of giant barnacle \(Austromegabalanuspsittacus\) shell. J StructBiol 156:355-362.](#)
5. WeinerS, Addadi L (1997) [Design strategies in mineralized biological materials. J MaterChem 7:689-702.](#)
6. Aoki H (1991) Science and Medical Applications of Hydroxyapatite. Japanese Association of Apatite Science, Takayama Press System Centre Co. Inc., Tokyo, Japan. 179-192.
14. Shanthi PM,Mangalaraja RV,Uthirakumar AP,Velmathi S,Balasubramanian T,et al.(2010) [Synthesis and characterization of porous shell-likenanano hydroxyapatite using Cetrimide as template. J Colloid Interface Sci 350:39-43.](#)
15. Klinkaewnarong J,Swatsitang E,Masingboon C,Seraphin S,Maensiri S (2010)[Synthesis and characterization of nanocrystallineHAp powders prepared by using aloevera plant extracted solution. CurrApplPhys 10: 521-525.](#)
16. Fang W, Zhang H, Yin J, Yang B,Zhang Y, et al. (2016)[Hydroxyapatite Crystal Formation in the Presence of Polysaccharide. Cryst GrowthDes 16: 1247-1255.](#)

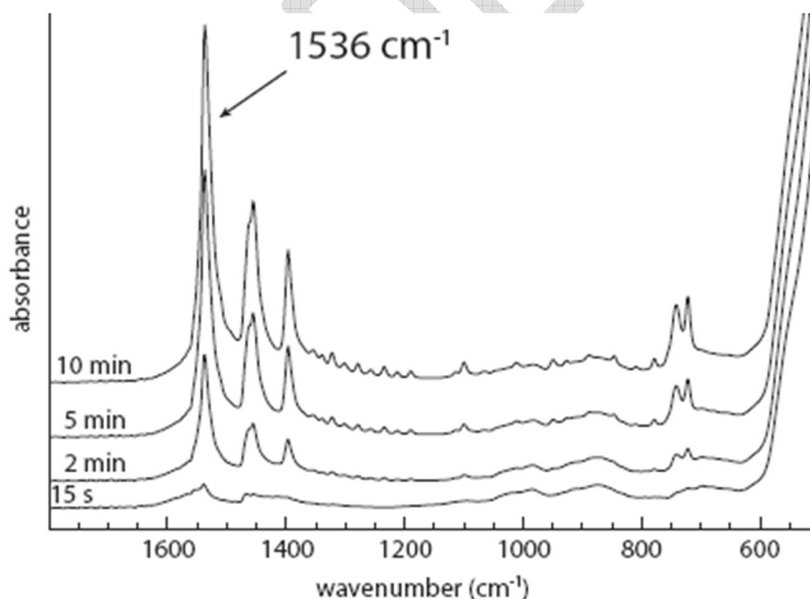
Formarea săpunurilor de plumb și zinc

Combinarea diferitelor pigmenti și a mediilor de legare ar putea duce la schimbări chimice care au loc în materialele folosite în pictura. Acestea, la rândul lor, produc efecte vizibile asupra suprafeței vopsite. Unele particule vizibile la suprafața vopselei pot fi adesea rotunjite, dar uneori au forme alungite și cu abraziune asociată suprafeței. La prima vedere, aceste caracteristici seamănă cu săpunurile de plumb, un produs de schimbare bine cunoscut, cauzat

de interacțiunea pigmentilor cu plumb, cum ar fi plumbul-staniu galben și plumbul roșu cu un mediu obligatoriu uleios.

Analizele ATR / FTIR, au identificat cu fermitate aceste săpunuri de acizi grași din plumb. Aceste săpunuri se aglomerează astfel încât să se formeze pustule care pot deveni în cele din urmă atât de mari încât să iasă din straturile superioare pe suprafața vopselei. Atât imaginea SEM cu lumină vizibilă, cât și cu spate, arată că pustul împinge stratul de vopsea pe bază de alb pe partea de sus din stratul de dedesubt. Spectrul FTIR din regiunea translucidă a agregatului proeminent este caracteristic unui săpun de plumb. În alte zone ale picturii, în care nu sunt prezenți pigmenti de plumb galben sau plumb roșu, este mai dificil de explicat apariția agregatelor în formă brută. Deși albul de plumb, prezent atât în stratul de baza, cât și în stratul de vopsea, este, de asemenea, cunoscut că reacționează cu acizii grași pentru a forma săpunuri, această reacție a fost în general descoperită a fi mult mai lentă decât cu plumb galben și plumb roșu, săpunurile se răspândesc prin straturile de vopsea, în loc să formeze structuri agregate mari (în FTIR: vibrații asimetrice carboxilate ale săpunurilor de acizi grași cu plumb la numerele de undă de aproximativ 1514 cm^{-1}).

Repartițiile cu raze X și analizele spot ale probelor investigate au evidențiat două zone discrete care sunt bogate în zinc și sulf și care par a forma o structură agregată mare care începe să se împingă de la solul superior în stratul de vopsea. De asemenea, este cunoscut faptul că zincul reacționează cu acizii grași pentru a forma agregate de săpun mari. Deși pigmentii de plumb funcționează și ca agenți de uscare, s-a adăugat sulfat de zinc pentru a accelera procesul de uscare.



Sapun palmitat de zinc

Bibliografie

1. C. Higgitt, M. Spring and D. Saunders, 'Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films Containing Red Lead or Lead-tin Yellow' in 'National Gallery Technical Bulletin', vol. 24 (2003), pp. 75–95].

2. Higgitt C., Spring M., Saunders D. "Pigment-medium interactions in oil paint films containing red lead or lead-tin yellow". *National Gallery Technical Bulletin*. 2003. 24: 75–95.
3. Noble P., Boon J.J. "Metal soap degradation of oil paintings: aggregates, increased transparency and efflorescence". In: *AIC Annual Meeting: Paintings Specialty Group Postprints*. 2007. Pp. 1–15.
4. Osmond G., Keune K., Boon J. "A study of zinc soap aggregates in a late 19th century painting by R.G. Rivers at the Queensland Art Gallery". *AICCM Bulletin*. 2005. 29: 37–46.
5. Van der Weerd J., Gelddof M., van der Loeff L.S., Heeren R., Boon J. "Zinc soap aggregate formation in 'Falling leaves (Les Alyscamps)' by Vincent van Gogh". *Zeitschrift für Kunsttechnologie und Konservierung*, 2003. 17(2): 407–416.
6. Zucker J., Boon J. "Opaque to transparent: paint film defects in the work of Frederick Church and the Hudson River School". In: *AIC Annual Meeting: Paintings Specialty Group Postprints*. 2007. Pp. 33–41.
7. Boon J.J., Hoogland F., Keune K. "Chemical processes in aged oil paints affecting metal soap migration and aggregation". In: *AIC Annual Meeting: Paintings Specialty Group Postprints*. AIC, 2007. Pp. 16–23.
8. Cotte M., Checroun E., Susini J., Walter P. "Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings". *Appl. Phys. A*. 2007. 89: 841–848. doi: 10.1007/s00339-007-4213-4.
9. Keune K., Boon J.J. "Analytical imaging studies of cross-sections of paintings affected by lead soap aggregate formation". *Stud. Conserv.* 2007. 52(3): 161–176.
10. Plater M.J., De Silva B., Gelbrich T., Hursthouse M.B., Higgitt C.L., Saunders D.R. "The characterisation of lead fatty acid soaps in 'protrusions' in aged traditional oil paint". *Polyhedron*. 2003. 22(24): 3171–3179. doi: 10.1016/s0277-5387(03)00461-3.
11. Kastens M.L., Hansen F.R. "Drier soap manufacture". *Ind. Eng. Chem.* 1949. 41(10): 2080–2090. doi: 10.1021/ie50478a008.
12. Rinse J. "Metal soaps". *Am. Paint J.* 1967. (March 13): 22–28.
13. Tumosa C.S. "A brief history of aluminum stearate as a component of paint". *WAAC Newsletter*. 2001. 23(3).
14. Turner J.H.W., Kemp S.G., Harson S.E. "The function of aluminium complexes as structure modifiers for paint". *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 1958. 41(11): 769–779. doi.
15. Weiss J. "Organic aluminium compounds in drying oils". *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 1957. 40: 863–879. 976–989.
16. Brown H.E. "Zinc oxide rediscovered". New York: New Jersey Zinc Company, 1957.
17. Gautier G., Bezur A., Muir K., Casadio F., Fiedler I. "Chemical Fingerprinting of Ready-Mixed House Paints of Relevance to Artistic Production in the First Half of the Twentieth

- Century. Part I: Inorganic and Organic Pigments". *Appl. Spectrosc.* 2009. 63(6): 597–603.
18. Kühn H. "Zinc white". In: Feller R.L., editor. *Artists' pigments*. Cambridge University Press, 1986. Pp. 169–186.
19. Osmond G. "Zinc white: a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings". *AICCM Bulletin*. 2011. 33: paper in press.
20. Church A.H. "The chemistry of paints and painting". London: Seeley, Service and Co., 1915. Limited, Fourth edition, revised and enlarged.
21. O'Donoghue E., Johnson A.M., Mazurek J., Preusser F.D., Schilling M.R., Walton M.S. "Dictated by media: conservation and technical analysis of a 1938 Joan Miro canvas painting". In: *The object in context: Crossing Conservation Boundaries: Contributions to the Munich Congress 28 August – 1 September 2006*. IIC, 2006. Pp. 62–68.
22. Maor Y., Murray A. "Delamination of Oil Paints on Acrylic Grounds". In: *Materials issues in art and archaeology VIII*. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2008. Pp. 127–136.
23. Mecklenburg M.F., Tumosa C.S., Erhardt D. "The changing mechanical properties of aging oil paints". In: *Materials Issues in Art and Archaeology VII*. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2005. Pp. 13–24.
24. O'Hanlon G. "Zinc white: problems in oil paint". Natural Pigments LLC, 2007. www.naturalpigments.com/education/article.asp?ArticleID=127 [accessed 24 October 2011].
25. Corkery R.W. "A variation on Luzzati's soap phases. Room temperature thermotropic liquid crystals". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. 6: 1534–1546. doi: 10.1039/B315595C. [Crossref](#)
26. Keune K., Hoogland F., Boon J.J., Peggie D., Higgitt C. "Evaluation of the added value of SIMS: A mass spectrometric and spectroscopic study of an unusual Naples yellow oil paint reconstruction". *Int. J. Mass Spectrom.* 2009. 284(1-3): 22–34. doi: 10.1016/j.ijms.2008.10.016. [Crossref](#)
27. Mesubi M.A. "An infrared study of zinc, cadmium, and lead salts of some fatty acids". *J. Mol. Struct.* 1982. 81: 61–71. [Crossref](#)
28. Robinet L., Corbeil M.C. "The characterization of metal soaps". *Stud. Conserv.* 2003. 48(1): 23–40.
29. Faubel W., Simon R., Heissler S., Friedrich F., Weidler P.G., Becker H., Schmidt W. "Protrusions in a painting by Max Beckmann examined with confocal μ -XRF". *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. 26(5): doi: 10.1039/C0JA00178C. [Crossref](#)
30. Derrick M., Stulik D., Landry J. "Infrared spectroscopy in conservation science". Los Angeles, CA: The Getty Conservation Institute, 1999.

31. Mallégol J., Gardette J., Lemaire J. "Long-term behavior of oil-based varnishes and paints I. Spectroscopic analysis of curing drying oils". *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1999. 76(8): 967–976. doi: 10.1007/s11746-999-0114-3. [Crossref](#)
32. Meilunas R., Bentsen J., Steinberg A. "Analysis of aged paint binders by FT-IR spectroscopy". *Stud. Conserv.* 1990. 35: 33–51.
33. van der Weerd J., van Loon A., Boon J.J. "FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil". *Stud. Conserv.* 2005. 50(1): 3–22. [Crossref](#)
34. Van den Berg J., van den Berg K., Boon J. "Chemical changes in curing and ageing oil paints". In: Bridgland J., Brown J., editors. *Preprints of the ICOM Committee for Conservation 12th Triennial Meeting, Lyon, France*. London, UK: James and James, 1999. Pp. 248–253.
35. Tumosa C.S., Erhardt D., Mecklenburg M.F., Su X. "Linseed oil paint as ionomer: synthesis and characterization". In: *Materials issues in art and archaeology VII symposium*. Warrendale, PA: Materials Research Society, 2005. Pp. 25–31.
36. Mehrotra K.N., Shukla R.K., Chauhan M. "Spectroscopic and Conductometric Studies of Lanthanide Soaps". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1995. 68(7): 1825–1831. [Crossref](#)
37. Shekhter Y.N., Bogdanova T.I., Teterina L.N., Fuks I.G., Zaslavskaya I.R. "Polarity and functional properties of soaps of stearic acid". *Chem. Technol. Fuels Oils.* 1975. 11(9): 734–737. doi: 10.1007/bf00730325. [Crossref](#)
38. Lenz A., Selegård L., Söderlind F., Larsson A., Holtz P.O., Uvdal K., Ojamäe L., Käll P.-O. "ZnO Nanoparticles Functionalized with Organic Acids: An Experimental and Quantum-Chemical Study". *J. Phys. Chem. C.* 2009. 113(40): 17332–17341. doi: 10.1021/jp905481v. [Crossref](#)
39. van den Berg J.D.J., Vermist N.D., Carlyle L., Holčapek M., Boon J.J. "Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols". *J. Sep. Sci.* 2004. 27: 181–199. doi: 10.1002/jssc.200301610. [Crossref](#), [Medline](#)
40. Keune K. Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint cross-sections. [PhD thesis]. Amsterdam: University of Amsterdam, 2005.
41. Cotte M., Checroun E., Susini J., Dumas P., Tchoreloff P., Besnard M., Walter P. "Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums". *Talanta.* 2006. 70: 1136–1142. doi: 10.1016/j.talanta.2006.03.007. [Crossref](#), [Medline](#)
42. Lower E.S. "The properties of aluminium stearate and its uses in the coatings and allied industries. Pigment". *Resin Technol.* 1982. 11(2): 13–18. [Crossref](#)
43. Wang X., Rackaitis M. "Gelling nature of aluminum soaps in oils". *J. Colloid Interface Sci.* 2009. 331(2): 335–342. doi: 10.1016/j.jcis.2008.11.032. [Crossref](#), [Medline](#)

Studiu de caz: Biserica Sfantul Ierarh Nicola, Lacu Rezii, orasul Insuratei, judetul Braila

Icoane pictate pe lemn (probabil in culori de ulei)

6. grund si pigment brun de la fond, prelevat din icoana Sfantul Nicolae si Sfanta Paraschiva

7. grund si albastru de pe rama (probabil cu hartie) prelevat din icoana Sfantul Nicolae si Sfanta Paraschiva



Procese de degradare suferite de biserica Sfantul Ierarh Nicola, Lacu Rezii

1. Exfoliere și pulverulență, precum și depunerile consistente de praf, fum și gudroane. Cauzele care au condus la această degradare sunt variate. Suprafețele marcate de exfoliere sunt în general cele acoperite cu pigmenți minerali argiloși, aplicați în strat consistent pentru a mări puterea lor de acoperire. Acești pigmenți minerali argiloși sunt responsabili de absorbția și retenția apei, mărindu-și volumul urmand ca prin evaporare, sa conduca la apariția microfisurilor, cu micșorarea volumului. Pulverulența aparuta induce picturii un aspect prăfos, caracteristicile stratului se modifică, suprafața devenind vulnerabilă în fața mișcărilor eoliene. Micro-fragmente de pigment se desprind ușor și cad, pictura are, în acest caz, aspect discontinuu, evidențiat în special pe fondul unor icoane si pe veșminte.

2. Coeziunea redusă a straturilor de reparație din cauza umidității de capilaritate, a migrării și cristalizării sărurilor sunt prezente, mai ales în zonele inferioare ale picturilor. Concomitent se remarcă și pierderea legăturilor adezive, acele punți minerale care păstrează pigmenții pe suport, se rup la interfața pigment - suport și treptat apar micile umflături, ce imprimă suprafeței un aspect neregulat. Tensiunile interne ale stratului contribuie la spargerea umflăturilor, conducând la apariția micilor cratere care, continuă să se mărească și să se fragmenteze, până se formează solzii atât de diferiți ca aspect, forme și dimensiuni.

3. Dezvoltarea unui intens atac microbiologic, precum bacteriile, ciupercile microscopice, dintre care unele au colorat în roz mediul contaminat și algele dezvoltate în zona inferioară a suprafețelor, pe suprafața umidității de capilaritate și favorizate de lumina solară, completează gama problemelor de conservare ale picturilor.

Interpretarea rezultatelor obtinute

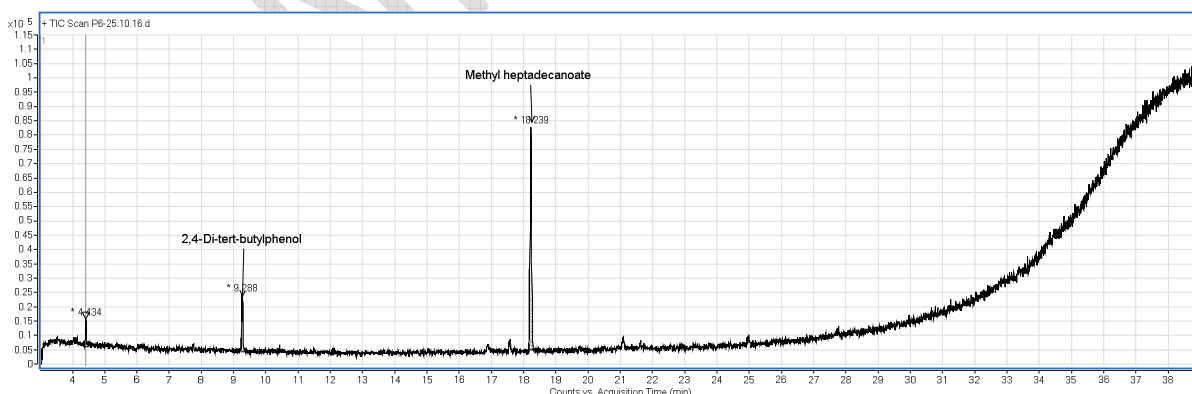
Icoane pictate pe lemn (probabil in culori de ulei)

6. grund si pigment brun de la fond, prelevat din icoana Sfantul Nicolae si Sfanta Paraschiva

Silicat natural de aluminiu și fier, brun-roșietic până la negricios, folosit ca argila bruna. Argilele și alte materiale argiloase conțin, de obicei, oxizi ai fierului (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), cât și unii hidrați ai acestor oxizi. Datorită prezenței acestor componenți, unele argile poartă denumirea de ocră (de culoare, galbenă, portocalie, roșie, brună). Soda caustică și potasiul dau tonuri brune-castanii, ori în analizele noastre am identificat și Na și K. Pigmentul brun este un amestec de pigmenți anorganici, cu concentrații conform următoarelor date: roșu englez Fe_2O_3 (hematita) sau miniul de plumb. Posibilii ioni prezenți în pigmentul de culoare roșie (Pb, Cr, Cd, Fe), nu se regăsesc în totalitate. Se regăsesc numai ioni de Pb și Fe.

Proba conține substanțe ce conțin acizi grași saturați (palmitic acid și linoleic) probabil din plante, utilizate la materiale adezive (cleiuri, acizi carboxilici, grăsimi, aditivi, etc.), care deseori erau folosite la procesele de pregătire pentru pictură, etc., servind și ca suport de protecție a operei finite; așa se explică prezenta metil-heptadecanoatului.

În concluzie în acest pigment există colorant de Coșenilă, știut fiind că sub genericul Coșenilă (amestec de doi coloranți naturali denumiți kârmâz (acidul kermesic) și carmin (acidul carminic)) care posedă proprietăți tinctoriale deosebite roșu-aprins sau purpuriu, utilizați în vopsirea țesăturilor, pieselor din lemn, din piele, în pictură, roșu de plumb – miniu de plumb - PbCrO_4 – cromat natural de plumb de culoare roșie, din care se obțin pigmenți roșii și acizi grași din materialele adezive folosite, albastrul de molișden – BaMoO_4 . $n\text{BaSO}_4$.



7. grund si albastru de pe rama (probabil cu hartie) prelevat din icoana Sfantul Nicolae si Sfanta Paraschiva

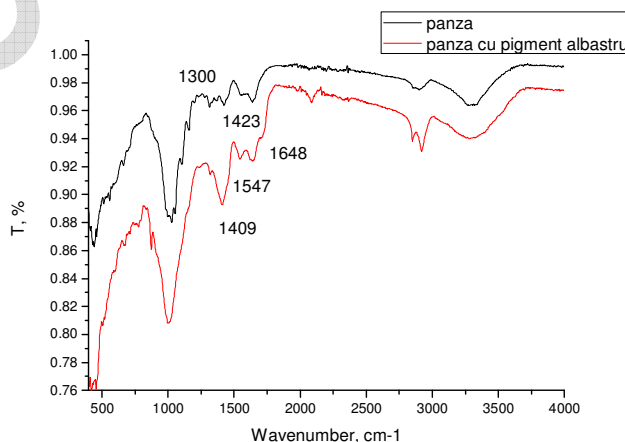
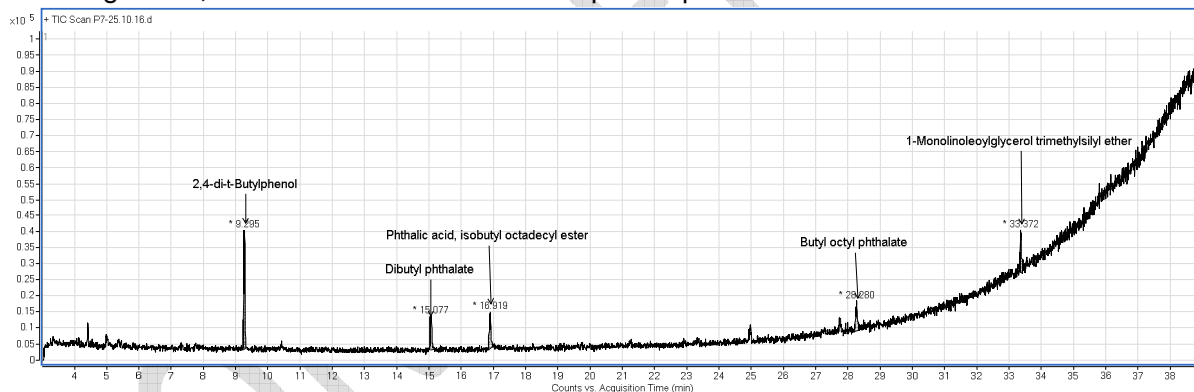
Dintre pigmenții ce dau o colorație albastră (albastru de Berlin (ferocianură feroasă) sau azuritul (carbonatul bazic de Cu)) s-au identificat doar în panza nu și pe panza cu pigment. S-au mai

identificat lazuritul– silicat natural de aluminiu și sodiu, asemănător cu ultramarinul, folosit la prepararea vopselelor albastre, similar cu mineralul natural lapislazuli, care, de asemenea era utilizat în vopsitorie și pictură, azotatul natural de cupru – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, utilizat la obținerea vopselei albastre, albastrul de molibden – BaMoO_4 , $n\text{BaSO}_4$, albastrul de fier – $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – cunoscut și ca albastrul de Berlin, albastrul de Paris, albastrul de Prusia, pigment albastru, lazur de fier, lazur de Berlin, azur de fier, miori ș. a. În afara pigmentilor puri se pot identifica și produse de degradare ai acestora, după cum urmează:

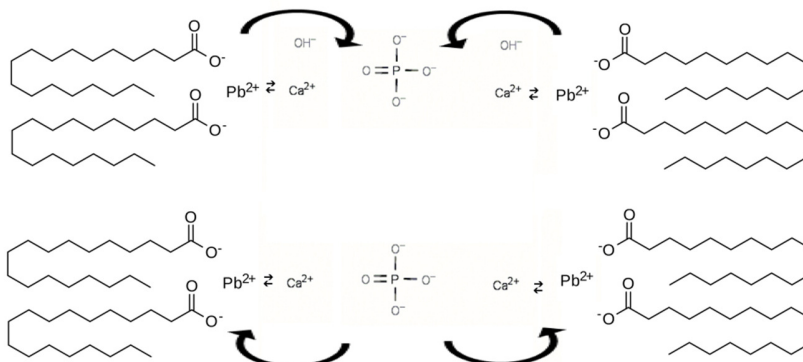
- Culorile albastre pe bază de cupru $\text{Cu}(\text{II})$ se pot transforma, sub acțiunea umidității și a încălcării sulfhidrice din aer sau din apele meteorice în sulfură de cupru neagră. Azuritul – $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ sau $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$ se transformă în clorură de cupru hidratată (paratacamit) verde datorită acțiunii clorurii de sodiu.
- De asemenea, azuritul (carbonatul bazic de cupru) de culoare albastră se transformă sub acțiunea umidității în carbonatul bazic, stabil, verde, numit malachit.
- O altă transformare este cea a miniului de plumb (roșu de plumb) în oxid de plumb de culoare maro-închis, datorată tot umidității, corelată și cu ceilalți factori de mediu.

Cum materialele investigate contin și bariu, este posibil ca zugrăvii să fi folosit și albastrul de molibden – BaMoO_4 , $n\text{BaSO}_4$, deși din analizele efectuate nu s-a identificat molibdenul. S-a identificat de asemenea albul de titan (TiO_2).

Cazul acesta este foarte interesant, întrucât identificăm ftalati, acid ftalic, generați îndeosebi la hârtia degradată, ori în acest caz există hârtie aplicată pe rama icoanei.



Solutia oferita prin acest proiect: *hidroxiapatita functionalizata cu acizi grasi, care poate asigura inlocuirea calciului din hidroxiapatita cu plumbul sau zincul din sapunurile metalice formate pe suprafata picturii, stapand degradarea stratului pictural.*



Concepția unui kit portabil, care conține: o pasta HAp-FA pentru stoparea formarii sapunurilor metalice și degradarea suprafețelor picturale



Diseminarea rezultatelor

Jurnale ISI

1. Nicolae-Mihail Stirbescu, Rodica-Mariana Ion, Adrian Radu, Sofia Teodorescu, Ioan Alin Bucurica, Raluca-Maria Stirbescu, Maria Geba, Ioana Daniela Dulama. Complex analytical investigations of old wax-sealed Romanian paper documents, Rev.Chimie, 68 (9) 2017

Lucrari non-ISI

1. N.M. Știrbescu, R.M. Ion, S. Teodorescu, R.M. Știrbescu, A.I. Bucurică, NATURAL RESIN MATERIALS-SPECTRAL AND CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS-BULLETIN OF THE TRANSILVANIA UNIVERSITY OF BRASOV • VOL. 10 (59) No.1 – 2017, SERIES I - ENGINEERING SCIENCES, ISSN 2065-2119 (Print), ISSN 2065-2127 (CD-ROM) , pp 55-61
2. Ion Rodica-Mariana, Gurgu Valentin, Bucurica Alin Ioan, TEODORESCU SOFIA, Postolache Luminita- Dana, Darida Ioan, 3D-Reconstruction of the Complex Stuccoes from Patrimony Buildings, Digital Presentation and Preservation of Cultural and Scientific Heritage, 2017, 107-112.

Conferences

1. N.M. Știrbescu, R.M. Ion, S. Teodorescu, R.M. Știrbescu, A.I. Bucurică, NATURAL RESIN MATERIALS-SPECTRAL AND CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS-*Bramat 2017*
2. Ion Rodica-Mariana, Gurgu Valentin, Bucurica Alin Ioan, TEODORESCU SOFIA, Postolache Luminita- Dana, Darida Ioan, 3D-Reconstruction of the Complex Stuccoes from Patrimony Buildings, Digital Presentation and Preservation of Cultural and Scientific Heritage, 2017, Burgas, Bulgaria.
3. R.M. Ion, Investigation of stone surfaces / patinas from limestone heritage structures and restoration / conservation with nanomaterials, International conference on “ Natural stone for cultural heritage: local resources with a global impact, Praga, 2017.

Brevete:

1. RM Ion, Compozitie pentru stoparea procesului de degradare a suprafetelor picturale, in pregatire, 2017

Concluzie generala:

Consideram că, prin experimentele efectuate, proiectul si-a indeplinit toate obiectivele prevazute in Planul de Realizare. In prezent, acest proiect este unicat în Romania și constituie o bază reală de documentare și metodă de conservare și restaurare a picturilor stucaturilor și decorațiunilor de fațadă, cu reale posibilități de aplicare în practica