

RAPORT FINAL

În cadrul proiectului de cercetare „Tehnici și materiale inovative de conservare/restaurare a stucaturilor și elementelor decorative de zidărie din clădirile de patrimoniu”, s-a urmărit realizarea unor studii complexe de cercetare artistică, arhitecturală, istorică și culturală pentru diferite stucaturi de clădiri din România, precum și realizarea unei colecții-catalog de stucaturi din perioada 1800-1945 (inexistente în România până în prezent), dar și elaborarea unor investigații fizico-chimice pentru analiza compoziției probelor prelevate de la diferite clădiri cu stucaturi și corelarea lor cu factorii climatici și de mediu.

Prezentul proiect prezintă dezvoltarea de noi soluții tehnice și științifice pentru conservarea preventivă, care oferă protecție pe termen lung, pentru decorațiuni – stucaturi interioare și exterioare –, folosind un material nanocompozit pe baza de nanoparticule, cu crearea unor patch-geluri pentru curățarea decorațiunilor de stucatură, de retenție a contaminanților organici și consolidarea stucaturilor.

Fațadele clădirilor decorate cu stucaturi reprezintă una dintre cele mai dezvoltate formule de expresie artistică a diferitelor culturi și sunt esențiale pentru patrimoniul cultural. Materialele de construcție de la suprafața arhitecturală a diverselor clădiri sunt susceptibile la fenomene de degradare, estetică și funcțională, după cum urmează: desprinderi ale tencuielilor sau suporturilor decorației murale de zidărie, fisuri ale suportului (fisuri ale stratului suport, crăpături ale suportului, fisuri de contracție - cracluri), lacune, migrarea și cristalizarea sărurilor în interiorul stratului de tencuială, fenomenul de îngheț-dezghet, poluarea atmosferică în prezența umidității și a variațiilor de temperatură, viciile de tehnică, prezența unor tencuieli și corpuri străine necorespunzătoare, depuneri de impurități (aderente sau neaderente, în strat continuu sau discontinuu, de grosimi variabile, transparente sau opace, pot favoriza unele reacții chimice sau atac biologic cu acțiune ireversibilă asupra suprafeței), degradări datorate acțiunii microorganismelor. Deteriorarea stucaturilor variază de la un amplasament la altul, și chiar în interiorul aceleiași clădiri sau la aceeași caracteristică decorativă.

Rezumat

Fațadele clădirilor decorate cu stucaturi reprezintă una dintre cele mai dezvoltate formule de expresie artistică a diferitelor culturi și sunt esențiale pentru Patrimoniul Cultural. În timp, acestea au fost expuse în aer liber la condiții vitrege, fiind grav afectate. De aceea se impun lucrări de conservare/restaurare, fără reconstrucția clădirii și fără afectarea aspectului original. Prezentul proiect se va axa pe studiul unor clădiri istorice, suprafețe arhitecturale, stucaturi și decorațiuni de zidărie, având ca scop: investigarea materialelor utilizate, fenomenele tipice de degradare, identificarea mecanismelor de degradare și evaluarea stării de conservare a stucaturilor propunând astfel soluții concrete de conservare/restaurare, prin utilizarea unor sisteme bazate pe nanomateriale încorporate într-o matrice de polimer (patchgel), cu valorificare pe piața de specialitate.

S-a realizat un studiu amplu de teren și laborator care să conțină *cercetări complexe artistice, arhitecturale istorice, culturale, asupra stucaturilor de pe clădirile din România și realizarea unei colecții-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea I și II). De asemenea au fost prezentate tipurile principale de investigații și aparatura ce se pretează la aceste studii (spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, mărimea și analiza potențialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronică cu Transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferențială (DSC), microscopie de forță atomică (AFM)).*

Nu în ultimul rând în această etapă sunt prezentate rezultatele investigațiilor fizico-chimice și compoziția chimică a probelor de stucaturi prelevate de pe diferite clădiri cu stucaturi, prelevate de pe clădiri aflate într-un stadiu avansat de degradare.

Consolidantii din materiale anorganice

Consolidantii anorganici s-au folosit din plin în secolul al XIX-lea, fiind și acum utilizați ocazional. Principiul este de a se crea o “pasta” insolubilă care umple porii pietrei. De multe ori, consolidantii bazati pe materiale anorganice nu au avut compatibilitate chimică cu piatra de protejat, rezultând amplificarea deteriorărilor pietrei.

Alcalo-silicatii. S-au folosit soluții de hidroxid de sodiu cu dispersii de silice, care conduceau la depunerea de silice în masa pietrei calcaroase. Uneori, din cauza neînlocuirii prin spalare, în final, a hidroxidului de sodiu, se produceau reacții chimice, rezultând carbonat de sodiu și/sau sulfat de sodiu, ambele substanțe conducând la eflorescențe ale pietrei, adică la un efect defavorabil, în loc de consolidarea internă a acesteia. De asemenea, s-au constatat și alte reacții chimice nedorite (cu rezultarea de saruri solubile, precum arsenatul de sodiu sau cloritul de sodiu).

Silico-fluorizii. S-au folosit acidul hidrofluosilicic și soluții de solico-fluororizi. Acidul face reacție cu piatra de var, fiind deci inadecvat pentru calcare. În schimb, cu gresile silicioase pot forma o crustă cimentată la exterior, strat cu duritate mai ridicată. În general, nici aceste soluții nu mai sunt recomandabile.

Hidroxizii alcalini. S-au folosit destul de mult în trecut soluțiile apoase de hidroxid de calciu la consolidarea calcarelor. Soluția saturată era cunoscută sub numele de apă de var. Reacția cu dioxidul de carbon conduce la formarea pe suprafața pietrei a carbonatului de calciu, un material mai dur în comparație cu piatra de var. Specialiștii consideră că efectul de consolidare este totuși redus, fiind necesară repetarea tratamentului pentru a-l face mai eficient. Cu toate acestea, procedeul rămâne relativ neeconomic.

Hidroxizii de strontiu și de bariu. Reacțiile chimice duc tot la formarea stratului superficial de carbonați. Se pare că aceste soluții sunt mai eficiente decât cea bazată pe hidroxidul de calciu, dar specialiștii apreciază că nefiind clarificată suficient problema durabilității pietrei tratate, aplicarea la structuri istorice importante trebuie privită cu rezerve.

Alți consolidanți anorganici. S-au încercat multe soluții, printre cele mai des testate fiind stearatul de zinc și cel de aluminiu. De asemenea, s-au mai investigat soluțiile de sulfat de aluminiu, acid fosforic, fosfați, acid hidrofluoric. Se apreciază că ultima substanță ar fi fost mai eficientă în procesul de consolidare.

Alcosilanii

Alcosilanii (sau alcoxilanii, după alte surse) au fost considerați de specialiștii în restaurarea pietrei ca fiind cele mai bune materiale cu funcție consolidantă. Penetrarea lor adâncă în porii gresiiilor silicioase. Alcoxilanii sunt o familie de molecule monomerice (de siliconi organici) care reactionează cu apă, formând silice sau alchilpolixilani (tetraetoxialchilsilan, trietoximetilsilan și trimetoximetilsilan). În esență, procesul de consolidare este bazat pe polimerizarea acestor acizi silici esterici. Din punct de vedere fizic, cercetările au arătat că penetrarea alcoxilanilor în piatra are loc pe o adâncime de 20 – 25 mm, ceea ce înseamnă mult mai mult decât ce se obținea în cazul consolidanților anorganici. S-a mai raportat creșterea rezistenței mecanice cu cca. 20 % a gresiei silicioase tratate, ceea ce este deja o performanță. La ploile acide s-a constatat stabilitatea tratamentului cu alcosilani. Din păcate, uneori s-a constatat mici schimbări de colorit ale pietrelor tratate. Dar, limitarea folosirii alcoxilanilor la restaurarea pietrelor din structurile istorice o dată cu costul ridicat al acestor produse chimice.

Polimeri organici sintetici

Consolidanții moderni folosiți la restaurarea pietrei sunt polimerii organici sintetici. Aceștia sunt de două tipuri: a. *polimeri* dizolvați în solvenți, care se fixează în porii pietrei după evaporarea solventilor; b. *monomeri* puri sau chiar dizolvați, care polimerizează după ocuparea porilor. Deși cei mai mulți polimeri organici se pot degrada în prezența oxigenului și a radiațiilor ultraviolete, fixarea lor sub suprafața elementelor din piatra va permite evitarea acestei nedorite modificări.

Polimerii acrilici. Din această grupă s-au utilizat mai ales metil-metacrilatul, metil-acrilatul,

etil-metacrilatul și butil-metacrilatul. Toți acești consolidanți au crescut rezistența stratului tratat al pietrei, dar, din păcate, sunt instabili din punct de vedere al coloritului sub acțiunea agenților deja menționați. S-a reușit eliminarea acestui inconvenient prin apelarea la polimetil-metacrilat.

Polimerii poliacrilici. Astfel de substanțe care pot polimeriza sunt etilmetacrilatul și metilacrilatul. S-au mai încercat combinații acrilice și fluorocarbonice, acrilice și esteri siliconici. Toate combinațiile s-au dizolvat în diverși solvenți. Există două neajunsuri la acești consolidanți: a. Dacă soluția este foarte diluată, există tendința de a scoate copolimerii pe suprafața pietrei, în loc să ocupe micile goluri din masă a acesteia; b. Dacă soluția este concentrată, vâscozitatea ridicată se opune penetrării soluției în goluri.

Polimerii vinilici. S-au testat următorii polimeri vinilici, dizolvați în solvenți organici: polivinilcloridul, polivinil-cloridul-clorinat, polivinil-acetatul. S-a observat că există riscul unor reacții fotochimice la suprafața pietrei (datorate componentelor de clor), care pot cauza avarierea acesteia. De asemenea, polivinil-acetatul poate cauza un aspect lucios-sticlos la suprafața pietrei. Pe de altă parte, dacă polimerii vinilici au fost insuficient diluați în solvent s-au format straturi care puteau reprezenta un ecran de reținere a umezelii și sarurilor în piatră, adică exact contrariul a ceea ce se intenționa prin aplicarea tratamentului de impermeabilizare.

Poliuretanii. Consolidanții poliuretani se introduc tot prin diluare în solvenți. La început tratamentul este foarte eficient, dar căldura și lumina produc efecte contrare. Din aceste considerente, în soluția de tratare trebuie introdusi și stabilizatori.

Au fost prezentate exemple din pleiada de stucaturi și decorațiuni de zidărie de la mai multe clădiri din Municipiul Târgoviște și București, clădiri ce au făcut obiectul cataloagelor realizate în cadrul acestui proiect.



Prepararea hidroxiapatitei ca si consolidant inorganic

Această metodă constă în tratarea termică a unui amestec stoichiometric de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în prezența vaporilor de apă.

Reacții de coprecipitare

Prin această metodă hidroxiapatita se sintetizează din soluții, în apă distilată, din $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, sau $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sau H_3PO_4 și CaCl_2 sau $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sau $(\text{CaH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Cristalinitatea HAp obținută prin această metodă crește odată cu creșterea temperaturii de reacție. Pentru valori mai mici de 800C, cristalinitatea este foarte slabă iar pentru valori cuprinse între 80-1000C, cristalinitatea este ridicată. Datorită structurilor obținute la diferite rapoarte Ca/P, pot apărea cu ușurință substituții cu specii străine care intră în pozițiile grupărilor $[\text{PO}_4]^{3-}$.

Aparate și metode utilizate in studii

În cadrul proiectului s-au efectuat investigații fizico-chimice prin care s-a determinat compoziția chimică a probelor de stucaturi prelevate de pe diferite clădiri cu stucaturi, precum și corelația cu climatul și factorii de mediu. Caracterizarea proprietăților de bază ale diferitelor tipuri de nanomateriale sintetizate a fost făcută prin spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, mărimea și analiza potențialului Zeta, spectrometrie Raman, microscopie electronică cu transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferențială (DSC), microscopie de forță atomică (AFM). Probele analizate provin de la unele clădiri cu stucaturi aflate într-o stare avansată de degradare și din care bucăți de stucaturi au fost detașate în urma gravelor procese de degradare, fără posibilitatea de reutilizare.



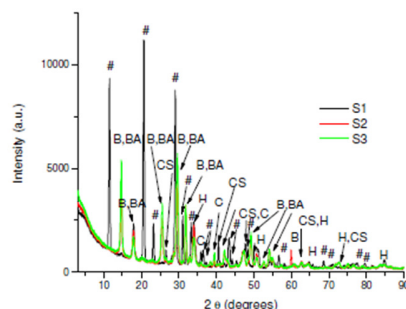


Fig.18. XRD pentru setul 2 de stucaturi tratate termic

- Calcium Sulfate Hydrate - 01-078-6179; B - Bassanite - 01-080-7957; BA- Calcium Sulfate Hydrate-01-081-1848 ; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -00-044-1481; CS - Calcium sulfate(VI) hemihydrate -01-076-6905; C - Calcite -00-001-0837; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 00-044-1481; # - Calcium Sulfate Hydrate- $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, 01-078-6179; B - Bassanite - $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, 01-080-7957; BA- Calcium Sulfate Hydrate- $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ -01-081-1848; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -00-044-1481; CS - Calcium sulfate(VI) hemihydrates (beta- $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$) - $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, 01-076-6905; C - Calcite - CaCO_3 , 00-001-0837

Măsurătorile colorimetrice (CIELAB) au fost efectuate pentru a verifica modificarea culorii probelor (DH și DC), corelate cu diferența colorimetrică generală între probe. Prin măsurarea ΔE^* : diferența dintre probe tratate și netratate, iar rezultatele au indicat: proprietățile de culoare sunt în relație directă cu îmbătrânirea, adică, luminozitatea scade culoarea stucului și nuanța este modificată ușor către roșu.

Rezultate pentru stuc 1:

1_200 °C: $\Delta L = 0.59$; $\Delta C = 0.27$; $\Delta H = 0.14$ and $\Delta E = 0.66$;

1_250 °C: $\Delta L = -0.66$; $\Delta C = 0.12$; $\Delta H = 0.30$ and $\Delta E = 0.73$;

1_300 °C: $\Delta L = 0.05$; $\Delta C = 0.12$; $\Delta H = 0.94$ and $\Delta E = 0.95$;

Din calculul, au fost observate următoarele rezultate pentru stuc 2:

2_200 °C: $\Delta L = -7.00$; $\Delta C = 0.55$; $\Delta H = 0.56$ and $\Delta E = 7.04$;

2_250 °C: $\Delta L = 1.20$; $\Delta C = -0.75$; $\Delta H = 0.62$ and $\Delta E = 1.55$;

2_300 °C: $\Delta L = 0.49$; $\Delta C = -0.64$; $\Delta H = 1.11$ and $\Delta E = 1.37$;

Creșterea L de la valori negative la cele pozitive a demonstrat că există o variație de temperatură care a indus modificări structurale dar și că există o ușoară modificare de croma. Chroma (C^*) se schimbă de la pozitiv la valori negative, și tonul (H^*) crește ușor și constant. Toate aceste rezultate sunt în concordanță cu datele din literatură [35] și demonstrează efectele structurale și estetice distructive ale temperaturii asupra stucaturilor. Pentru testarea unui material și a unei metode de curățare a stucaturii model, am utilizat HAp în suspensie 1% apă, și aspectul stucaturii înainte și după tratare este vizualizat mai jos: Fig. 20.



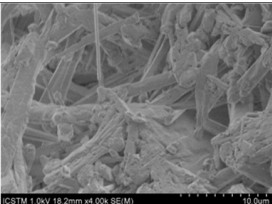
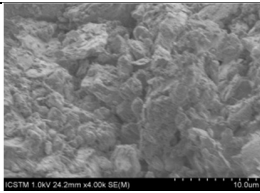
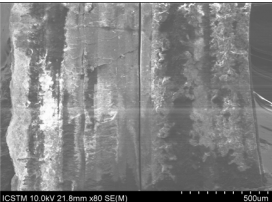
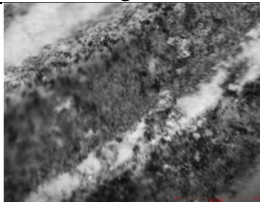
Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite si a materialelor de la scara mare la scara mica pentru exteriorul monumentelor in aer liber cu suprafete extinse. Testarea unor patch-gelurilor la retenția de contaminanți organici și consolidarea suprafetelor testate



Stucatura Cladire Manu Muscel -ASE

Studiul stucaturii ASE

Micrografiile SEM au arătat că factorii de deteriorare de mediu (cum ar fi umiditate și temperatură) au modificat și separat cristalele de gips în straturile inferioare ale stuc, ceea ce duce la o reducere a rezistenței mecanice (astfel încât aceste straturi par relativ fragile). La mărimi mai mari, se poate observa ca unele cristale de gips sunt mai bine dezvoltate, sunt perfect interconectate, oferind rezistență mai mare la stratul superior. Fragmente mici de cărbune au fost observate în SEM precum și natrit (Na_2CO_3), ambele detectate în stratul inferior al stucaturii, ce pot fi interpretate ca produsele secundare ale procesului de ardere de gips.

	
Zona alba	Zona galbena
	
Zona alba	Zona galbena
Figura 6. Imagini OM pentru stratigrafia probelor investigate	

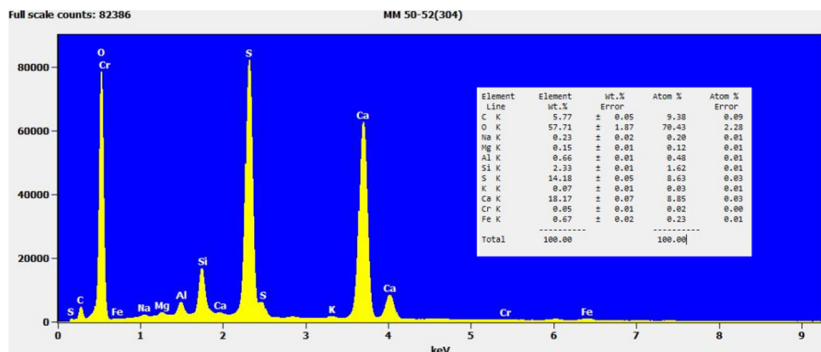
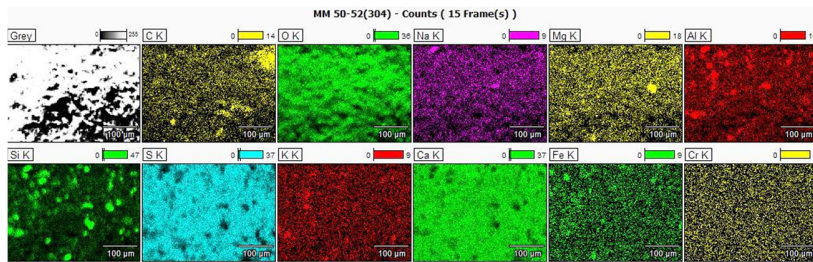
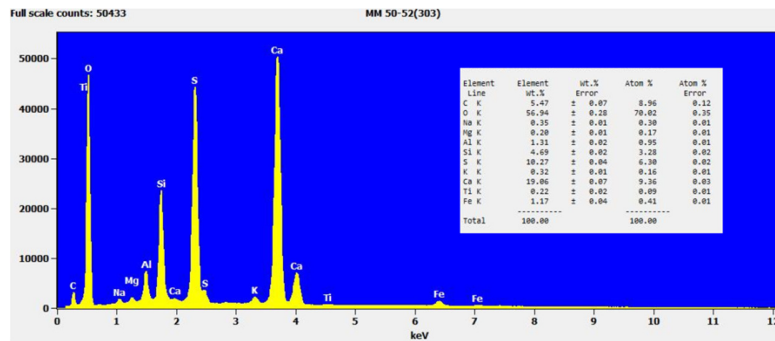
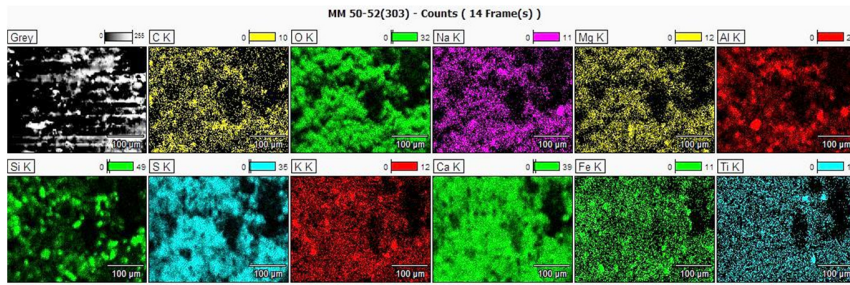


Figura 7. Rezultate EDS pentru stucatura ASE investigata

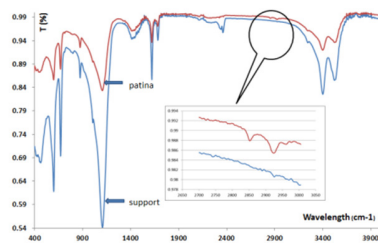


Fig.8. FTIR pentru proba de piatra si patina stucaturii ASE

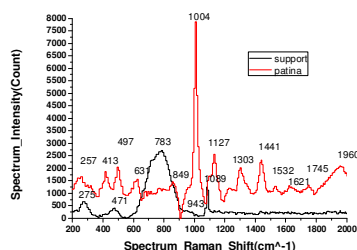
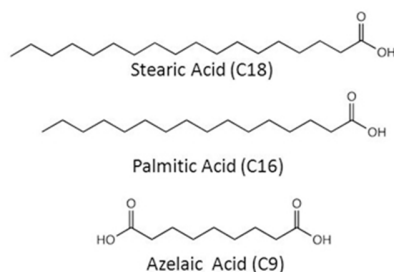


Fig.9. Raman pentru proba de piatra si patina stucaturii ASE

Suprafețele pietrelor sunt supuse unor procese de degradare care necesită tehnici fizice și / sau substanțe chimice de intervenție pentru a reduce la minimum efectele distructive. Metodele utilizate trebuie să fie în măsură pentru a preveni contaminarea microbiană, după caz, pentru a elimina microorganismele care s-au dezvoltat deja, dar nu pentru a afecta suportul stucaturii. Cele mai comune ciuperci de contaminanți, și anume *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Trichoderma* și *Caldosporium* au o mare toleranță față de factorii de mediu. Ele sunt specii versatile, care necesită relativ puțină umiditate în comparație cu bacteriile. Gradul ridicat de contaminare este în mare parte datorită faptului că acestea produc spori dispersați cu ușurință de curenții de aer. Probele au fost analizate zilnic prin observarea vizuală a dezvoltării culturilor microbiene așa cum se arată în Fig. 9a. Reducerea *Penicillium* = 97,2% după 72h de la tratarea cu HAp: CMC.

Prepararea nanoparticulelor HAp-FA

Procedeul 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 ° în modul de scanare pas cu o dimensiune de 0,02 ° și la o rată de scanare de 0,02 ° / 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 PO₄-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 Ca₁₀(PO₄)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 Ca²⁺.

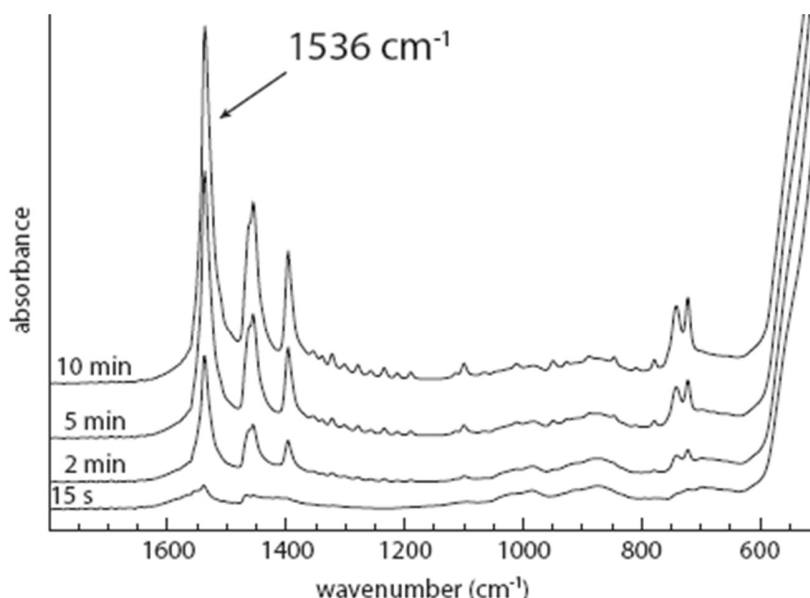
Formarea săpunurilor de plumb și zinc

Combinarea diferitelor pigmenți și a mediilor de legare ar putea duce la schimbări chimice care au loc în materialele folosite în pictură. 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 pusul 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 pigmenți 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 pigmenții de plumb funcționează și ca agenți de uscare, s-a adăugat sulfat de zinc pentru a accelera procesul de uscare.



Sapun palmitat de zinc

Studiu de caz: Biserica Sfantul Ierarh Nicola, Lacu Rezii, orasul Insurarei, judetul Braila
datare 1840-1842
cod LMI: BR-II-m-B-02135

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 și 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

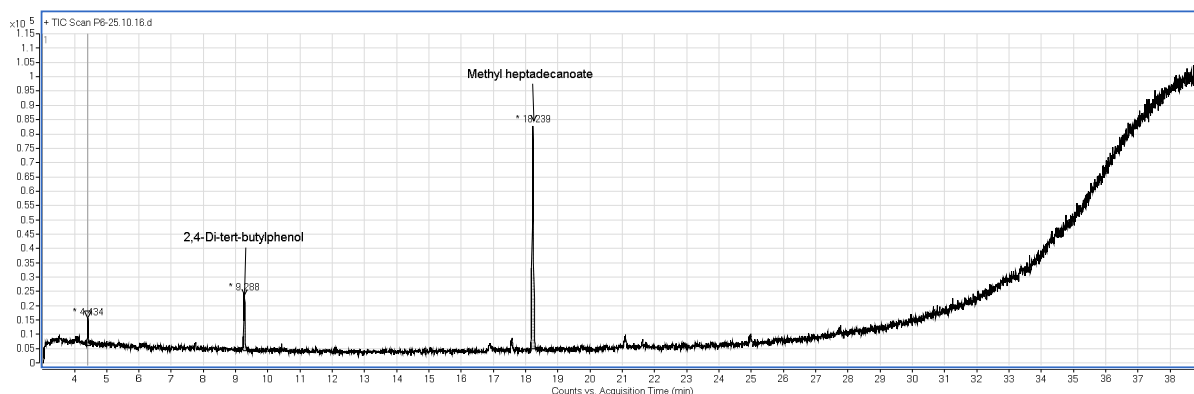
Icoane pictate pe lemn (probabil în culori de ulei)

6. grund și pigment brun de la fond, prelevat din icoana Sfantul Nicolae și 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 ocru (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. Posibili 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 prezența 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 molibden – BaMoO_4 . nBaSO_4 .



7. grund și albastru de pe rama (probabil cu hartie) prelevat din icoana Sfântul Nicolae și Sfânta 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 . nBaSO_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.

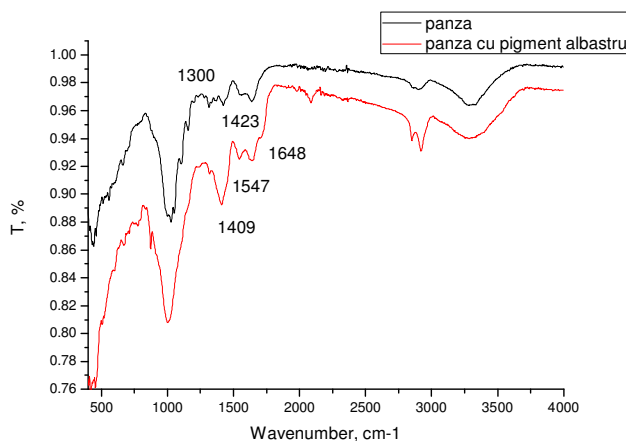
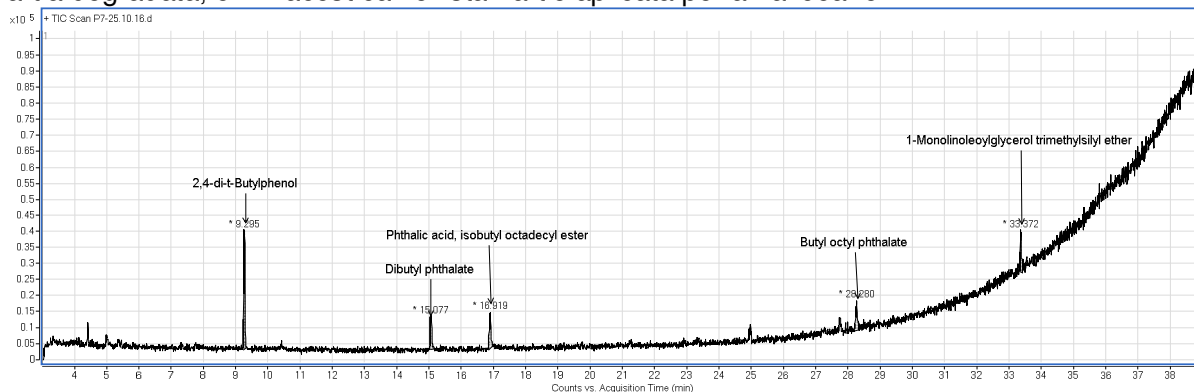
În afara pigmentilor puri se pot identifica și produse de degradare ai acestora, după cum urmează:

- Culorile albastre pe bază de cupru $\text{Cu}(\text{II})$ se pot transforma, sub acțiunea umidității și a încălzirii 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 si bariu, este posibil ca zugravii sa fi folosit si albastrul de molibden – BaMoO_4 . nBaSO_4 , desi din analizele efectuate nu s-a identificat molibdenul. S-a identificat de asemenea albul de titan (TiO_2).

Cazul acesta este foarte interesant, intrucat identificam ftalati, acid ftalic, generati indeosebi la hartia degradata, ori in acest caz exista hartie aplicata pe rama icoanei.



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 conservativa si restaurativa.

Diseminarea rezultatelor

Articole ISI publicate (cu factor de impact)

1. **RM Ion**, Radu-Claudiu Fierăscu, Irina Fierăscu, Ioana-Raluca Bunghez, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Caruțiu-Turcanu, Sofia Teodorescu, Valentin Rădițoiu, **Stone Monuments Consolidation with Nanomaterials**, *Key Engineering Materials Vol 660 (2015) pp 383-388*

2. **R.M. Ion**, D. Turcanu-Caruțiu, R.C. Fierăscu, I. Fierăscu, I.R. Bunghez, M.L. Ion, S. Teodorescu, G.Vasilievici, V. Rădițoiu, *Caosite-Hydroxyapatite Composition As Consolidating Material For The Chalk Stone From Basarabi-Murfatlar Churches Ensemble*, Applied Surface Science, 2015, doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.196, (**Impact factor 2.771**)
3. **RM Ion**, ML Ion, RI Suica-Bunghez, RC Fierăscu, S. Teodorescu, Mortare pe bază de nanomateriale vs. mortare tradiționale pentru conservarea fațadelor de construcții, Nanomaterials - based mortars vs. traditional mortars for building facades preservation, *Revista Română de Materiale / Romanian Journal of Materials* 2016, **46** (4) 296 -302
4. RC Fierascu, **RM Ion**, I. Fierascu, Antifungal effect of natural extracts on environmental biodeteriogens affecting the artifacts, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 2016
5. 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 publicate in jurnale non-ISI

1. Rodica-Mariana ION, Aurora-Anca POINESCU, Sofia TEODORESCU, Raluca-Maria STIRBESCU, Radu-Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Mihaela-Lucia ION, **DEGRADATION OF WOOD DECORATIONS FROM 18TH CENTURY OLD HOUSES / The Scientific Bulletin of VALAHIA University –MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
2. Rodica-Mariana ION, Mihaela-Lucia ION, Valentin RADITOIU, Ioan DARIDA, Dana POSTOLACHE, **NON-DESTRUCTIVE AND MICROANALYTICAL TECHNIQUES FOR COMPOSITION AND STRUCTURE IDENTIFICATION OF THE WALL MATERIALS FROM PALACE OF POTLOGI / The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
3. Rodica-Mariana ION, Adrian RADU, Dana POSTOLACHE, Ioan DARIDA, Mihaela-Lucia ION, Radu- Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Sofia TEODORESCU, Raluca-Maria STIRBESCU **STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL INVESTIGATIONS OF MOSAICO BIZANTINO DECORATION FROM PALACE OF CULTURE, IASSY / The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
4. **Rodica-Mariana ION, Radu-Claudiu FIERASCU, Mihaela-Lucia ION, Sofia TEODORESCU, Raluca Maria STIRBESCU, THERMAL AND CHROMATIC PARAMETERS AS DAMAGING INDICATORS OF STUCCO DECORATIONS, The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
5. Rodica-Mariana Ion, Ioana-Raluca Suica-Bunghez, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Carutiu-Turcanu, **DEGRADATION OF CHALK STONES INDUCED BY FREEZE.THAW ACTION** , The Xix-Th International Conference "Inventica 2015" June 24th-26th, 2015, Iasi, Romania, pp. 141-147
6. ML Ion, **RM Ion**, I. Anania, Conservarea stucaturilor și decorațiunilor de fațadă la clădirile de patrimoniu/ Conservation of stuccos and façade decorations on heritage buildings, *RESTITUTIO*, 2016
7. **RM Ion**, A Radu, S Teodorescu, IA Bucurică, RM Știrbescu, D. Postolache, I. Darida, Investigații spectrale, cromatografice și microscopice ale unor icoane pictate din lemn/Spectral, chromatographic and microscopic investigations of some wood painted icons, *RESTITUTIO*, 2016

8. **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
9. 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.
- 10.

Proceedings conference

1. **RM Ion**, S Teodorescu, RM Știrbescu, ID Dulamă, IR Șuică-Bunghez, IA Bucurică, RC Fierăscu, I Fierscu, ML Ion, Effects of the restoration mortar on chalk stone buildings, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 133 (1), 012038
2. **RM Ion**, Nanomaterials and preservation mechanisms of architecture monuments, *SPIE*, 2017 in press

Catalog de stucaturi, realizat 2015, 1000 exemplare, autori M.L.Ion, I.C.Anania

Capitole de cărți publicate la edituri internaționale recunoscute:

1. Rodica-Mariana Ion, Radu-Claudiu Fierăscu, Sofia Teodorescu, Irina Fierăscu, Ioana-Raluca Bunghez, Daniela Turcanu-Caruțiu, Mihaela-Lucia Ion, [Ceramic Materials Based Clay Minerals in Cultural Heritage study](#), Intech, Croatia, 2015
2. Rodica-Mariana Ion, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, [Raman spectroscopy for non-destructive analysis of some pigments, glazes and coloured glasses](#), În: ArheoVest, Nr. III: [Simpozion ArheoVest, Ediția a III-a:] In Memoriam Florin Medeleț, nterdisciplinaritate în Arheologie și Istorie, Timișoara, 28 noiembrie 2015, Vol. 1: Arheologie, Vol. 2: Metode Interdisciplinare și Istorie, Asociația "ArheoVest" Timișoara, JATEPress Kiadó, Szeged, 2015, 576 + 490 pg, + DVD, ISBN 978-963-315-264-5; Vol. 2, p. 813-829.
3. RM Ion, Aplicații ale științei materialelor în evaluarea artefactelor din patrimoniul cultural, in București. Materiale de istorie și Muzeografie, XXX, pp.80-98, 2016, ISBN 978-606-8717-08-1; Editura MMB, București
4. RM Ion, RC Fierăscu, Sofia Teodorescu, Irina Fierăscu, Ioana-Raluca Bunghez, Daniela Turcanu-Caruțiu, Mihaela-Lucia Ion, Ceramic Materials Based on Clay Minerals in Cultural Heritage study, in: Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals", book edited by Gustavo Morari do Nascimento, ISBN 978-953-51-2259-3, Intech, Croatia, 2016
5. *** Historical book binding techniques in conservation, G.Boudalis, M.Ciechanska, P.Engel, **RM Ion**, I.Kecskemeti, E.Mousakova, F.Pinzari, J. Vodopivec (Eds.), Verlag Berger, Horn/Wien, 2016

Conferințe internaționale

1. RM Ion, [INNOVATIVE SOLUTIONS BASED ON NANOMATERIALS FOR PROTECTION AND CONSERVATION OF MONUMENTS SURFACE](#), Bramat 2015, Brasov, Romania

2. Rodica-Mariana Ion, Ioana-Raluca Bunghez, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Carutiu-Turcanu, [Degradation Of Chalk Stones Induced By Freeze.Thaw Action](#), Inventica, 2015, Iasi, Romania
3. Radu Claudiu Fierascu, Irina Fierascu, Rodica Mariana Ion, Marius Ghiurea, ["SIMULATED ARTEFACTS" IN BIODETERIORATION STUDIES: COMPARISON BETWEEN THE USE OF NATURAL EXTRACTS AND SYNTHESIZED MATERIALS AS ANTIFUNGAL AGENTS](#), [PRIOCHEM 2015](#), Bucuresti
4. 1. **RM Ion**, IR Șuică-Bunghez, I Fierăscu, RC Fierăscu, S Teodorescu, RM Știrbescu, IA Bucurică, ID Dulamă, ML Ion, Calcium Oxalate on Limestone Surface of Heritage Buildings, *International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2016, Bucharest*
5. 2. **RM Ion**, Nanomaterials and preservation mechanisms of architecture monuments, *The 8th edition of the International Conference "Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies", ATOM-N 2016, 25 - 28 august 2016, Constanta, Romania*
4. **RM Ion**, IR Șuică-Bunghez, I Fierăscu, RC Fierăscu, Scientific Investigations And Conservation/Preservation Of Cultural Heritage Artifacts, *Romarheomet, Sinaia, 2016*
5. **RM Ion**, S,Teodorescu, IA Bucurică, M-L Ion, D Turcanu-Caruțiu –Restoration and Preservation of Cultural Heritage Monuments. Digital Presentation and Practical Solutions, *DiPP, Veliko Tarnovo, 2016*
6. **RM Ion**, S Teodorescu, RM Stirbescu, IA Bucurica, ID Dulama, ML Ion, Nanomaterials for Conservation/Preservation of Cultural Heritage, *6th International Conference on Advanced Materials and Systems ICAMS 2016, 20-22 October 2016, Bucharest, Romania*
7. **RM Ion**, ML Ion, RI Suica-Bunghez, RC Fierăscu, S. Teodorescu, Mortare pe bază de nanomateriale vs. mortare tradiționale pentru conservarea fațadelor de construcții, Nanomaterials - based mortars vs. traditional mortars for building facades preservation, *Consilox 2016, Sinaia, Romania*
8. **R M Ion**, S Teodorescu, R M Știrbescu, I D Dulamă, I R Șuică-Bunghez, I A Bucurică, R C Fierăscu, I Fierascu, M L Ion, Effects of the restoration mortar on chalk stone buildings, *International Conference on inovation and research, Iasi, 2016*
9. **RM Ion**, Raman, chromatography and microscopy studies for wax-sealed documents from some old Romanian pulp and paper factories, *LACONA XI, Krakow, Poland*
10. ML Ion, **RM Ion**, I. Anania, Conservarea stucaturilor și decorațiunilor de fațadă la clădirile de patrimoniu/ Conservation of stuccos and façade decorations on heritage buildings, *Conferința Națională De Conservare-Restaurare „Doina Darvaș”, Bucuresti, 2016*
11. **RM Ion**, A Radu, S Teodorescu, IA Bucurică, RM Știrbescu, D. Postolache, I. Darida, Investigații spectrale, cromatografice și microscopice ale unor icoane pictate din lemn/Spectral, chromatographic and microscopic investigationsof somewood painted icons, *Conferința Națională De Conservare-Restaurare „Doina Darvaș”, Bucuresti, 2016*
12. **N.M. Știrbescu, R.M. Ion, S. Teodorescu, R.M. Știrbescu, A.I. Bucurică**, NATURAL RESIN MATERIALS-SPECTRAL AND CHROMATOGRAPHIC INVESTIGATIONS-*Bramat 2017*
13. 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.
14. 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/Cereri brevete

1. RM Ion, N.Ion, *Cerere brevet A2016/00946/29.11.2016*
2. RM Ion, Compozitie pentru stoparea procesului de degradare a suprafetelor picturale, in pregatire, 2017