

Concepția unui kit portabil, care conține: o suspensie HAp pentru dezinfectia biologică, un patch-gel pe baza CMC cu nanostructuri anorganice, de curățare și restaurare a microstructurilor stucaturilor și elementelor decorative. Diseminarea rezultatelor.

Rezultate Etapa:

- Tehnologie pentru hidroxiapatita funcționalizată cu CMC cu și fără pigmenți: 1 articol, luna 18;
- Nanotehnologie pentru consolidarea pereților, și aderența pigmentilor: 1 Articol-luna 24; Raport final - luna 24; Cerere brevet – luna 24

Activități:

- *Elaborarea unei tehnici de conservare prototip pentru restaurarea elementelor de zidărie prin nano conditionarea suprafeței;*
- *Testarea unor patch-gelurilor la retenția de contaminanți organici și consolidarea suprafețelor testate*
- *Dezvoltarea metodelor chimice originale non-distructive, bazate pe știința materialelor și nanotehnologie. Pregătirea suprafeței cu ajutorul sistemelor nanocompozite capabile să extragă umiditate reziduală;*
- *Studii complexe asupra revigorării picturilor stucaturilor prin crearea unui nou sistem bazat pe HAp cu sau fără pigmenți precum și tehnici de lucru utilizate. Particularizare pentru roșu, albastru, verde, negru și auriu; Cercetări asupra sistemelor hibride organic-anorganice capabile să ofere proprietăți controlate cu caracter hidrofîl-hidrofob;*
- *Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite și a materialelor de la scara mare la scara mică pentru exteriorul monumentelor în aer liber cu suprafețe extinse. Depunerea unei cereri de brevet;*
- *Obținerea tratamentelor de tip nou și testarea materialului prototip; 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;*
- *Diseminarea rezultatelor.*

Conservarea stucaturilor și decorațiunilor de fațadă la clădirile de patrimoniu

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 urmarit 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.

Prezenta etapă 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.

O parte din efectele de degradare pot fi atribuite și acțiunilor anterioare de conservare, de întreținere sau revalorificare, multe din astfel de intervenții fiind realizate cu tehnologia și materialele disponibile la momentul respectiv, de cele mai multe ori fără o investigație a materialului de restaurare sau a compatibilității acestuia cu suportul pe care se afla stucatura. Majoritatea intervențiilor efectuate astăzi includ stabilizare structurală utilizând agenți de consolidare rapidă a suprafețelor, reparații, curățire mecanică și chimică, eliminarea sărurilor și microorganismelor, și, ocazional, restaurarea completă și refacerea integrală și parțială a pieselor afectate. Pentru consolidarea intervențională a stucaturilor au fost utilizate diferite materiale, cum ar fi rășini acrilice (Paraloid B72, Primal AC33), sau amestecuri de mortare cu ciment. Rezultatele nocive ale acestor acțiuni au fost documentate de către diferiți autori. Utilizarea cimentului sau a rășinilor sintetice a condus de asemenea la rezultate minime de restaurare și la o deteriorare ulterioară accelerată. Anumite suprafețe policrome au fost stabilizate cu alcool polivinilic înainte de acoperirea cu nisip și construirea zidurilor de sprijin cu mortar de ciment.

Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite și 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 suprafețelor testate



Figura 1. Imagini ale stucaturii studiate: de sus in jos: netratata, aplicarea tratamentului si dupa tratament

Aparate și metode utilizate in studii

În cadrul acestei etape a 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.

Pentru analizele curente Spectrofotometrul FT-IR - Spectrum GX Perkin Elmer are setate următoarele caracteristici: domeniu de lucru $4000-400\text{cm}^{-1}$ (MIR), rezoluție 4cm^{-1} ; număr de scanări 32, interferometru: Dynascan; beamsplitter: KBr, detector: DTGS (sulfat de triglicină deuterat), iar ca accesorii: dispozitiv de reflexie difuză DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Transform) și dispozitiv de reflexie total atenuată ATR (Attenuated Total Reflectance) Figura 2. De asemenea, s-a utilizat un spectrometru FT-IR/FT-Raman Bruker Vertex 70 cu interferometru rock solid. Pentru FTIR s-a utilizat un divizor de fascicul din KBr și metoda pastilării probei sub forma de pulbere (1 mg) cu bromura de potasiu (300 mg) prin presare la 10t/cm^2 și sonda MIR pentru testare nedistructivă pe domeniul spectral $650 - 4500\text{ cm}^{-1}$. Spectrometrul este dotat și cu modulul Raman (RAM II) și sondă Raman (RAMPROBE) pentru analiza nedistructivă a probelor solide și lichide echipat cu o sursă de excitare LASER NIR cu lungimea de undă de 1064 nm (Nd:YAG) și putere ajustabilă între 1 și 500 mW, detector cu semiconductor din Germaniu ultrapur răcit cu azot lichid, Figura 3



Figura 2. Spectrometru FTIR Perkin Elmer tip Spectrum GX

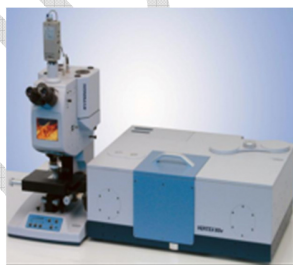


Fig.3 Spectrometru Vertex Bruker

Spectroscopia de fluorescență de raze X (XRF) este emisia de raze X "secundare" (sau fluorescente) caracteristice dintr-un material care a fost excitat prin bombardarea cu raze X de înaltă energie sau raze gamma, Figura 4.



Figura 4. (EDXRF), Mini Pal 2, PANalytical

Microscopul Optic Primo Star a fost creat pentru utilizarea pe termen lung, motiv pentru care acesta înglobează vasta experiență ZEISS în microscopia optică. Oferă posibilitatea examinării probelor în lumină transmisă la un factor de mărire cuprins între 4X și 100X. Opțional echipamentului i se poate atașa o cameră video digitală (Axiocam 105) care, prin softul microscopului permite achiziția de informații în timp real, atât statice cât și în mișcare dar și conversia din 2D în 3D. Avantaje: Ușor de operat, Robust și durabil, Optică de calitate de la ZEISS, Conceptul modular de iluminare, Posibilitatea atașării unei camere în vederea achiziției de imagini



Fig.5. Microscop optic Primo Star

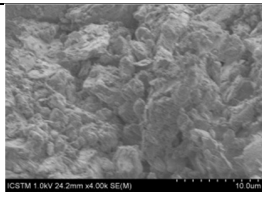
Gaz cromatografie cu spectrometrie de masa: Echipament: GC/MS Triple Quad Agilent Technology; Coloana DB-WAX (L=30m, D=250 μ m, d=0,25 μ m); Oven Program: 50°C for 5min., apoi 4°C/min la 150°C, apoi 10°C/min la 320°C; gaz purtator: He, Flow=1ml/min; QQQ Collision Cell: Quench Flow Gas (He) = 2,2 ml/min; Collision Flow Gas (N_2) = 1,5 ml/min; Sursa: EI, Electron Energy : 70 eV, Temperatura: 230°C, temperatura auxiliara2 : 280°C



Figura 6. GC/MS Triple Quad Agilent Technology

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 mărituri 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

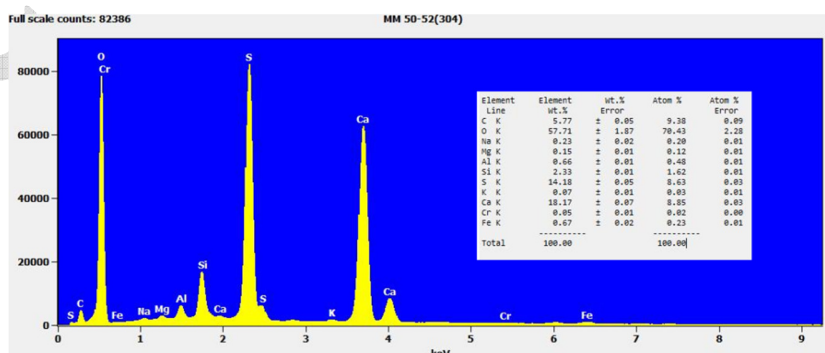
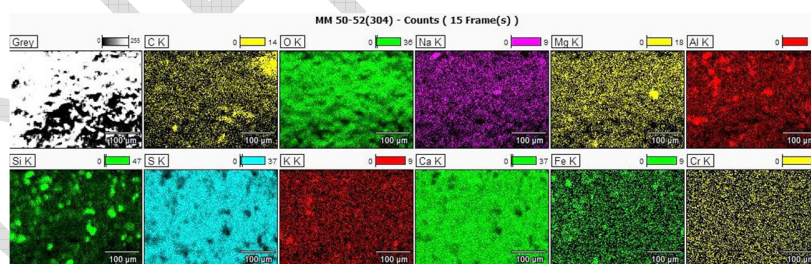
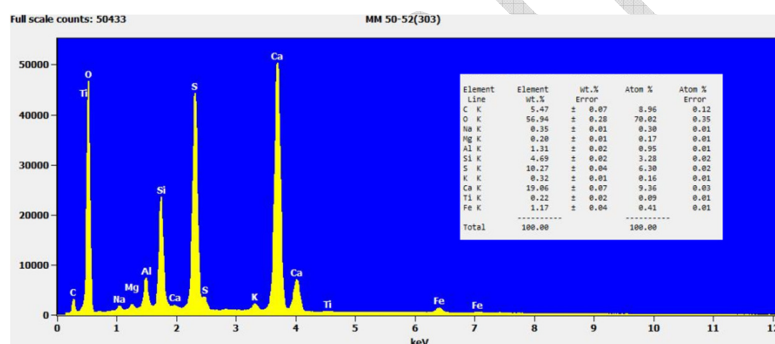
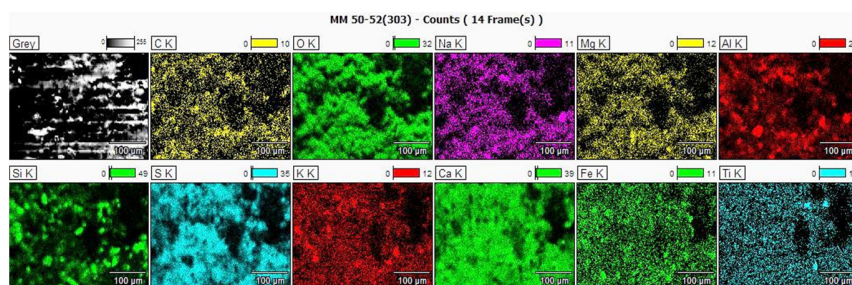


Figura 7. Rezultate EDS pentru stucatura ASE investigata

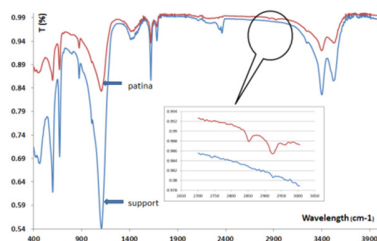


Fig.8. FTIR pentru proba de piatra si patina stucaturii ASE

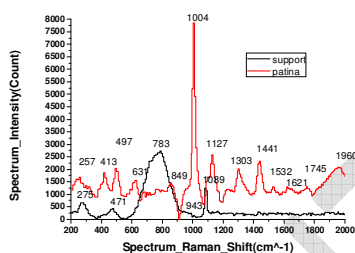
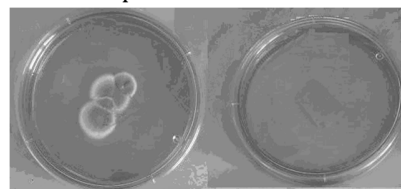


Fig.9. Raman pentru proba de piatra si patina stucaturii ASE

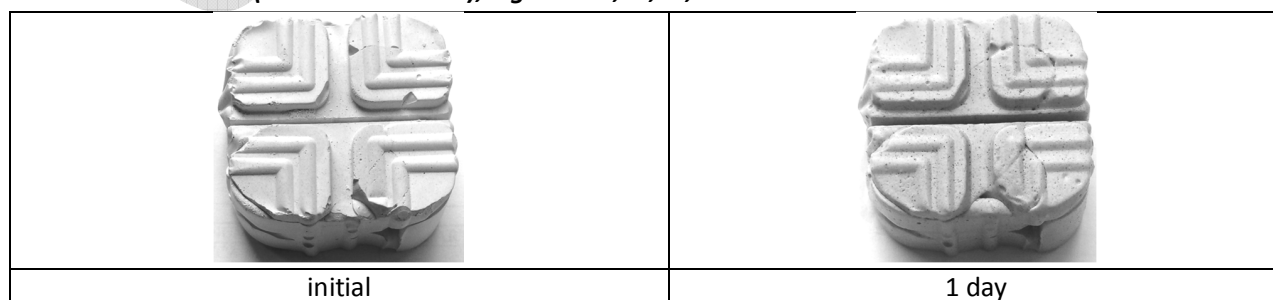
Suprtafețele pietrelor sunt supuse unor procese de degradare care necesită tehnici fizice și / sau substanțe chimice de intervenție pentru a reduce la minimum efectele distructive. Metodele utilizate trebuie să fie în măsură pentru a preveni contaminarea microbiană, după caz, pentru a elimina microorganismele 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.

Fig 9a. Reducerea *Penicillium* e la tratarea cu HAP: CMC



Patina materialelor carbonatice constă din sulfat de calciu dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) rezultat în urma acțiunii dioxidului de sulf din atmosferă asupra pietrei. Acesta este considerabil mai solubil decât celelalte componente ale materialelor de piatră, și este îndepărtat de pe suprafața pietrei în urma ploilor, lăsând semne de coroziune evidente sub formă de patină cu o culoare variabilă, ce modifică aspectul superficial, cromatic și puterea de reflexie a materialelor de piatră.

Testarea efectului HCl, NaCl și Na_2SO_4 asupra stucaturilor Stucaturi în HCl 5% (rezistența la acizi), Figurile 10,11,12,13.



	
5 days	6 days

Figura 10. *Stucaturi in HCl 5% (rezistenta la acizi)*

Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la saruri) la 5 °C

	
5 grade-NaCl initial	5 grade – NaCl – 1 day
	
5 grade – NaCl – 2 days	
	
6 days	

Figura 11. *Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la acizi) 5 oC*

Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la saruri) la 25 °C

	
initial	After 1 day
	
After 2 DAYS	5 DAYS
	
6 DAYS	
Figura 12. Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la acizi) 25 oC	

Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la saruri) la 50 °C

	
initial	1 day



Figura 13. *Stucaturi in NaCl 5% (rezistenta la acizi) 50 oC*

Dezvoltarea metodelor chimice originale non-distructive, bazate pe stiința materialelor și nanotehnologie. Pregatirea suprafetei cu ajutorul sistemelor nanocompozite capabile sa extraga umiditate reziduală; Obținerea tratamentelor de tip nou și testarea materialului prototip; Elaborarea unei tehnici de conservare prototip pentru restaurarea elementelor de zidarie prin nano conditionarea suprafeței

Cercetarea în conservare la nivel mondial se axează curent pe utilizarea nanoparticulelor de hidroxid de calciu (var) în domeniul consolidării și fixării straturilor deteriorate de vopsele la picturile murale, consolidarea materialelor calcaroase precum piatra de var. Folosirea hidroxidului de calciu ar putea fi soluția optimă pentru consolidarea și fixarea materialelor din patrimoniul calcaros (mortare, picturi murale, marmură și piatră de var, din punctul de vedere al compatibilității fizico-chimice, deoarece aceste materiale au conținut inițial var ca liant, care s-a transformat în carbonat de calciu. În tratament se folosește liantul original. Din păcate, solubilitatea slabă în apă a varului (normal) disponibil în comerț (1,7g/l hidroxid de calciu la 20°C) a împiedicat folosirea apei de var. Sistemele mai concentrate, care au ca liant varul comercial, ar putea fi preparate ca o dispersie (suspensie) în apă (nu soluție!), dar dispersiile varului normal în apă nu sunt stabile. În consecință, penetrarea limitată și depunerea rapidă a particulelor mari produc o așa numită „albire” (strălucire albă) peste suprafețele pictate (ex.: picturile murale). Nanoparticulele de hidroxid de calciu pot oferi dispersii stabile cinetic în medii non-apoase (pană la 30% din fracția de volum) și, în consecință, nu va avea loc niciun efect de strălucire sau albire a suprafeței tratate. Cu cât sistemul este mai concentrat față de apa de var, cu atât se poate obține reușita în tratamentele de conservare. Aceste nanoparticule sunt pe scară de aproximativ 10-50 ori mai mici, așadar pot penetra mult mai rapid și mai adânc structura poroasă a obiectului tratat și, prin urmare, consolidează în profunzime și eficient structura deteriorată.

În acest studiu, hidroxiapatita s-a obținut prin metoda chimică de precipitare modificată după Sung. Reactivii chimici comerciali (Chimreactiv, România) utilizați sunt: azotatul de calciu tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și fosfatul dibazic de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ care au fost dizolvați separat în apă deionizată prin agitare. După care s-a adăugat soluția apoasă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ peste soluția apoasă de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (concentrația reactanților fiind $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ (M)} = 0,1:0,06$), și s-a agitat energic la temperatura camerei

pentru aproximativ 1h, până când s-a obținut un precipitat lăptos, oarecum gelatinos care la rândul lui a fost agitat pentru 1 h cu scopul de a mări viteza de reacție și de a omogeniza amestecul. Amestecul astfel obținut a fost sinterizat la 100°C timp de 24 de ore. După care precipitatul a fost spălat și filtrat pe un filtru de sticlă. După filtrare, produsul compactat lipicios a fost uscat într-o etuvă la o temperatură de 80°C. Apoi pulberea uscată a fost mojarată într-un mojar cu pistil și apoi calcinată într-un creuzet de alumină la trei temperaturi diferite și anume la 800°C, 1000°C și 1200°C pentru 1 h. Din rezultatele obținute prin varierea temperaturii de calcinare și menținând aceleași concentrații molare și aceeași metodă de reflux după amestec, cele mai bune rezultate s-au obținut la temperatura de 1000°C, deoarece numai la această temperatură s-a obținut hidroxiapatita ca fază unică.

Spectrele FTIR ale hidroxiapatitei sintetizate au pus în evidență existența benzilor de absorbție specifice: la 3573-3570cm⁻¹ un pic ascuțit corespunzător vibrației OH- de întindere, la 3432cm⁻¹ un pic mai larg corespunzător vibrației OH- din apa de hidratare, la 1632-1629cm⁻¹ un pic corespunzător vibrației -OH din apa adsorbită, la 1090cm⁻¹, 1050-1044cm⁻¹, 961-962cm⁻¹, 600-601cm⁻¹ și 571cm⁻¹ picuri corespunzătoare vibrației grupării -PO₄³⁻ și la 632cm⁻¹ un pic corespunzător vibrației -OH. La numărul de undă 2003cm⁻¹ apare un pic splitat, multiplu, corespunzător CO₂ adsorbit din atmosferă, ca în figura 3.

Imaginile SEM ale cristalelor crescute prezintă multe aglomerări aproximativ sferice și puține cristalite de 0,1 μm. Morfologia hidroxiapatitei a fost determinată prin microscopie electronică cu baleiaj, luând în considerare caracteristicile fizice ale particulelor. În figura 5 se pot observa cristale de dimensiuni mici (<100 nm), în particule aglomerate cu granulația uniformă și cu o distribuție limitată care corespunde unei pulberi de HAp cu cristalinitate îmbunătățită, mai ales pentru proba calcinată la 1000°C pentru 1 h.

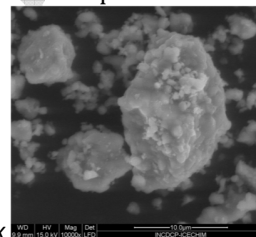


Fig.14. Microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de HAp calcinată la 1000°C, 10000x

În acest proiect s-a aplicat o idee brevetată de echipa de proiect ce se referă la o compoziție pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă (cretă) prin retenția sulfatilor rezultați din procesele de degradare a suprafețelor monumentelor istorice din cretă, procese ce au loc datorită prezenței în atmosferă a substanțelor pe bază de sulf printre care și dioxidul de sulf (SO₂), rezultate din utilizarea continuă a combustibililor în activitățile industriale și casnice. Argilele filosilicatică hidratate contin aluminiu, și uneori cantități variabile de fier, magneziu, metale alcaline, pământuri alcaline, și alți cationi.

Restaurarea suprafețelor din piatră, atât din punct de vedere estetic cât și functional, prevede eliminarea patinei de sulfatare, care în cazul lucrărilor cu un interes artistic remarcabil, prezintă aspecte foarte delicate.

Pentru conservarea suprafețelor construcțiilor aflate într-o anumită stare de degradare s-au propus diverse produse organice și anorganice, în scopul îmbunătățirii proprietăților estetice, de rezistență, aderență, coeziune și impermeabilizare la apă.

Curățirea pietrei este diferită în funcție de tipul și gradul de deteriorare al acesteia. Tipurile de "murdărie" prezente pe piatră includ: funingine, fum, săruri filtrate, rugină și pete organice, produse de atacul chimic al poluanților din mediul înconjurător, de micro-organisme și diverse acoperiri aplicate de tip vopsea, ceară, etc. Fiecare metodă are avantaje și dezavantaje sale.

Dintre toate metodele existente cel mai simplu și sigur mod de curățare a pietrei este reprezentat de aplicarea unor cataplasme (plasturi). Acestea sunt în marea lor majoritate constituite din argile naturale inerte sau din împachetări cu nămol, și sunt recunoscute ca unele dintre cele mai sigure metode pentru îndepărtarea depunerilor de mizerie, fără a afecta integritatea sau detaliile de suprafață ale pietrei. Plasturii acționează pentru reținerea murdăriei ascunse, a sărurilor și microbilor.

Compoziția și procedeul de obținere se caracterizează prin aceea că este constituită din 1-5 g CMC 4h la 120 °C pentru eliminarea umezelii, ce este amestecată ulterior cu 50-100 ml hidroxiapatită suspensie tip I, sub agitare timp de 60 minute, după care se obține un gel pastă ce se păstrează la temperatura camerei în recipiente de polipropilenă. Acest amestec se aplică prin pensulare direct pe suprafață din piatră curățată în

prealabil de praf și efluorescențe. În maxim 5-10 minute de la aplicare, acest strat se exfoliază și cade singur de pe suprafața pe care a fost aplicat, preluând astfel și sulfatul care interacționează cu compozitul utilizat. Noua compoziție asigură protecție la acțiunea poluanților atmosferici de tip sulfat generat prin acțiunea sulfatilor rezultați de la motoarele cu ardere internă. Compoziția realizată prin prezenta invenție are la bază aplicarea gelului-pastă argilă filosilicatică-hidroxiapatită pe suprafețe de cretă cu retenția sulfatilor de pe aceasta.

Compoziția prezintă următoarele avantaje: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; conduce la curățarea suprafeței tratate; realizează o conservare eficientă a zonei de intervenție; nu generează efluorescențe; nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice; suprafața tratată nu își modifică porozitatea calcitului.

Aplicarea se face prin două modalități:

1. prin pensularea gelului-pastă argilă filosilicatică-hidroxiapatită pe suprafață de piatră, compoziția fiind compatibilă din punct de vedere chimic, estetic și mecanic cu materialul de tip calcit din monumentele de cretă naturală.
2. prin aplicarea gelului pe hârtie cerată, uscarea timp de 12 ore a acestuia și aplicarea plasturei respectiv pe suprafața atacată a pietrei, pentru retenția sulfatului existent.

Pentru rețeta de conservare, s-a folosit hidroxiapatită (HAp) sub formă de nanoparticule preparate prin măcinarea unei pulberi de hidroxiapatită într-un vas vibrator, până la atingerea sau o dimensiune de aproximativ 30 nm. Aceasta a fost amestecată cu o soluție de CMC în alcool izopropilic 50% : 50% (procente de masă), suspensia obținută aplicându-se pe suprafața pietrei deteriorate. Soluția de realizare a patch-ului nu poate fi divulgată în prezentul material, întrucât va constitui un viitor brevet de invenție.

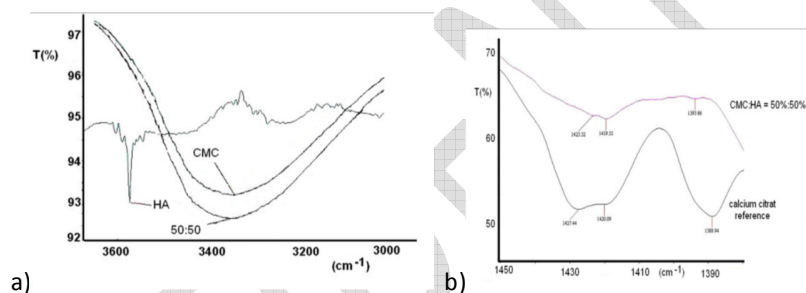


Fig. 15. Spectrele FTIR ale HAp cu CMC (a,b) și patch-ul transparent creat pentru aplicarea pe stucaturi

Pentru realizarea stucaturilor în laborator, s-au utilizat două tipuri de gips: unul de modelaj și unul de zidărie. Prin analiza XRD s-a demonstrat că cele două tipuri de gips au aceeași compoziție.

Pentru testarea unui material și a unei metode de curățare a stucaturii model, s-a utilizat HAp în suspensie 1% apă, iar aspectul stucaturii înainte și după tratare este vizualizat mai jos (fig. 16). Se observă clar vizual aspectul mult mai curat al stucaturii după tratarea cu HAp aplicat prin pulverizare pe suprafață.

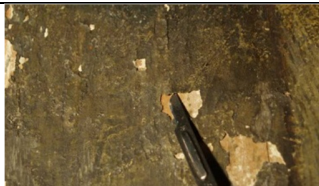
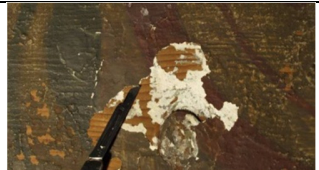


Fig. 16. Modificarea de culoare la o stucatură netratată (stânga) și tratată (dreapta)

Studii complexe asupra revigorării picturilor stucaturilor prin crearea unui nou sistem bazat pe HAp cu sau fără pigmenți precum și tehnici de lucru utilizate. Particularizare pentru roșu, albastru, verde, negru și auriu; Cercetări asupra sistemelor hibride organic-anorganice capabile să ofere proprietati controlate cu caracter hidrofil-hidrofob.



Fig.17. Biserica de lemn cu hramul Adormirea Maicii Domnului,- Mănăstirea Sfânta Maria Techirghiol, județul Constanța.

		
P1: - naos – nord - Sfântul Nichifor și Sfântul Dimitrie - verde fond	P2: - naos – nord - Sfântul Nichifor și Sfântul Dimitrie - verde mergine	P3: - naos – nord - Pilda Slăbănogului - roșu veșmânt
		
P4: - pronaos – nord - registrul inferior - decor, chituire și strat original de pictură	P5b: - pronaos – vest - Sfânta Muceniță Agapia - albastru veșmânt	P6: - naos – nord - Sfântul Nichifor și Sfântul Dimitrie - veșmânt albastru
	Fig. 18. Prelevarea probelor	
P7: - pronaos – nord-vest - registrul inferior - decor, chituire și strat original de pictură pentru stratigrafie		

P1 (verde fond): În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: prezenta oxalatului de calciu, și a oxalatilor de calciu, fier, sodiu, magneziu și potasiu, identificați prin benzile FTIR din zona 1600-1700 cm⁻¹. Pigmentul verde este un amestec de pigmenti anorganici, conform următoarelor date: C 43.93%, O 42.17%; Mg 0.2%; Al 0.56%; Si 1.09%; P 0.35%; S 1.09%; Cl 0.19%; K 0.14%; Ca 6.84%; Ti 0.32%; Cr 0.7%; Fe 1.68%; Zn 0.74%. În aceste condiții proba 1 conține: Chrome green (PG17): Cr₂O₃, Viridian (PG18): Viridian (Cr₂O₃•H₂O), Verde Cobalt (cunoscut ca verde zinx sau verde Rinman's green (CoZnO₂)), ZnO, magnetite: Fe₃O₄, pigment „verde pământ”: amestec de hidrosilicati de Fe, Mg, Al, K, (în principal, din minerale ca celadonite și glauconit, provenite din sol). Este posibil ca în acest pigment să fie adăugate și extracte de plante

eterice, probabil terebentina de Veneția, un lichid transparent, galben pal, lipicios produs din arborele de zădă (identificate prin prezenta limonenului, determinat prin GC-MS (gaz cromatografie cuplata cu spectrometrie de masă) și prin prezenta carbonului și oxigenului SEM-EDS).

P2: În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: prezenta oxalatului de calciu, și a oxalatilor de calciu, fier, sodiu, magneziu și potasiu, identificați prin benzile FTIR din zona 1600-1700 cm^{-1} . Pigmentul verde este un amestec de pigmenți anorganici, aproximativ identice cu proba 1, la care diferă doar concentrațiile, conform următoarelor date: C 45.45%, O 41.10%; Mg 0.26%; Al 0.58%; Si 1.06%; P 0.59%; S 2.14%; Cl 0.27%; K 0.23%; Ca 3.69%; Ti 0.13%; Cr 0.44%; Fe 0.78%; Zn 3.27%. În aceste condiții pictura 2 conține: Chrome green (PG17): Cr_2O_3 , Viridian (PG18): Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Verde Cobalt (cunoscut ca verde zînx sau verde Rinman's green (CoZnO_2)). Magnetite: Fe_3O_4 , Oxi-hidroxid de fier: FeOOH ; Hematite: Fe_2O_3 , Pigment Brown 33 (Cromit de Zinc și fier, colorat maron): $((\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O})$ sau $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$; pigment „verde pământ” : amestec de hidrosilicati de Fe, Mg, Al, K, (în principal, din minerale ca celadonite și glauconit). Este posibil ca în acest pigment să fie adăugați și acizi grași saturați de tip acid stearic (determinat prin GC-MS (gaz cromatografie cuplata cu spectrometrie de masă) și prin prezenta carbonului și oxigenului detectate prin SEM-EDS), cel mai probabil din ceara de albine.

P3: În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: Pigmentul roșu este un amestec de pigmenți anorganici, cu concentrații conform următoarelor date: C 39.29%, N 3.37%; O 50.09%; F 0.79%; Na 0.50%; Mg 0.09%; Al 2.96%; Si 0.31%; P 0.09%; S 1.34%; Cl 0.04%; K 0.04%; Ca 0.65%; Fe 0.04%; Ni 0.14%; Cu 0.17%; Ba 0.09%. În aceste condiții pictura 3 conține: Fe_2O_3 (oxid de fier roșu), Red ocră, Cadmiu roșu, Chrome green (PG17): Cr_2O_3 ; Magnetite (Fe_3O_4) Proba conține substanțe ce conțin acizi grași saturați (palmitic acid) probabil din plante bogate în zahăruri (trestie de zahăr!!!). Di-iso-octil-ftalatul provine din microorganismele existente, și a fost determinat prin GC-MS (gaz cromatografie cuplata cu spectrometrie de masă) și prin prezenta carbonului și oxigenului SEM-EDS).

P4: În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: Pigmentul kaki este un amestec de pigmenți anorganici, cu următoarele concentrații, conform următoarelor date: C 41.8%, O 52.18%; F 0.79%; Na 1.07%; Mg 0.23%; Al 2.74%; Si 0.79%; P 0.09%; S 0.79%; Cl 0.05%; K 0.03%; Ca 0.19%; Fe 0.03%; Ni 0.21%; Cu 0.17%; Ba 0.11%. În aceste condiții pictura 4 conține: Fe_2O_3 (oxid de fier roșu), Iron Oxide Black ($\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}_4$); Zinc Oxide ZnO , Hematite (Fe_2O_3), Oxi-hidroxid de fier (III) (FeOOH), Pigment Brown 33 (Cromit de Zinc și fier, colorat maron): $((\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O})$ sau $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, Malachite (basic copper(II) carbonate), Basic Copper acetate - $(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Nu s-au identificat urme de acizi grași saturați.

P5: La această probă, testele de FTIR, SEM-EDS nu au putut fi efectuate din cauza insuficienței cantității de probă. Proba conține substanțe ce conțin acizi grași saturați (stearic și palmitic), cel mai probabil proveniti din ceara de albine.

P6: În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: Pigmentul albastru este un amestec de pigmenți anorganici, conform următoarelor date: C 43.65%, N 4.02%; O 41.59%; Na 0.35%; Mg 0.15%; Al 0.40%; Si 0.55%; P 0.54%; S 3.55%; Cl 0.13%; K 0.09%; Ca 3.57%; Cr 0.3%; Fe 0.16%; Zn 0.10%, As 0.43%; Ba 0.44%. În aceste condiții pictura 6 conține: Chrome green (PG17): Cr_2O_3 , Viridian (PG18): Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Malachite (basic copper(II) carbonate), $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Fe}_3\text{O}_4$, Magnetita, Fe_3O_4 , ZnO , posibil orpiment As_2O_3 , ultramarin $(\text{Na, Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S, Cl})_2$, BaSO_4 , Pigment Brown 33 (Cromit de Zinc și fier, colorat maron): $((\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O})$ sau $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, posibil Lazurite $(\text{Na, Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S, SO}_4, \text{Cl})_{1-2}$. Cel mai probabil culoarea verde este datorată unui pigment natural verde: amestec de hidrosilicati de Fe, Mg, Al, K,

(în principal, din minerale ca celadonite și glauconit din sol). Proba conține substanțe ce conțin acizi grași de tip acid palmitic provenit din ceara de albine.

P7: În urma investigațiilor realizate și din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice efectuate pe probele prelevate se concluzionează următoarele: Pigmentul verde este un amestec de pigmenți anorganici, conform următoarelor date: C 38.26%, O 39.15%; Mg 0.25%; Al 0.64%; Si 1.35%; P 0.74%; S 1.6%; Cl 0.14%; K 0.15%; Ca 5.17%; Cr 0.15%; Fe 4.83%; Zn 7.54%, Ti 0.05% În aceste condiții pictura 7 conține: Chrome green (PG17): Cr_2O_3 , Viridian (PG18): Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Verde Cobalt (cunoscut ca verde zinc sau verde Rinman's green (CoZnO_2)), Magnetita, Fe_3O_4 , ZnO, posibil orpiment (As_2O_3), ultramarin ($(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$). Cel mai probabil culoarea verde este datorată unui pigment natural verde ca și amestec de hidrosilicați de Fe, Mg, Al, K, (în principal, din minerale ca celadonite și glauconit provenite din sol). Lipsa substanțe ce conțin acizi grași din ceara de albine

Biserica de lemn cu hramul Nașterea Maicii Domnului din Bozioru de Sus, Bozioru: 1710

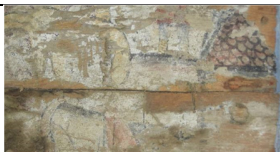
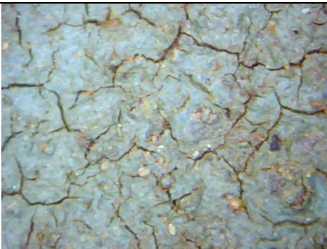
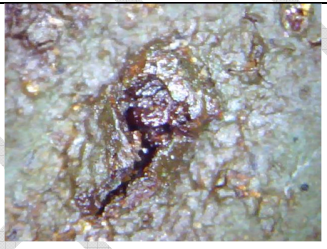
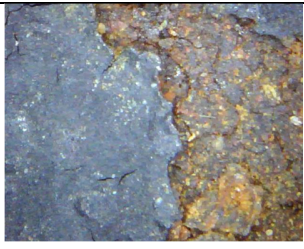
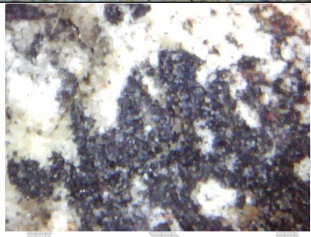
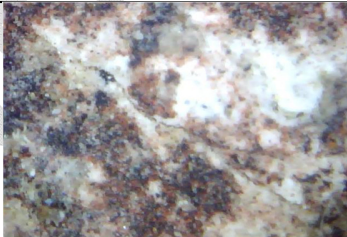
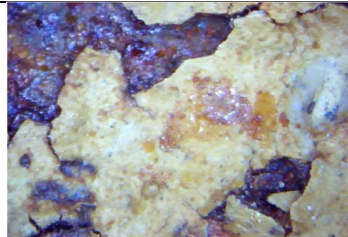
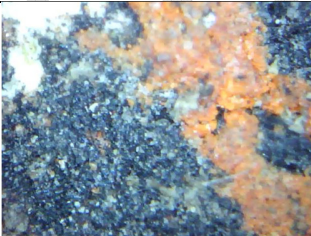
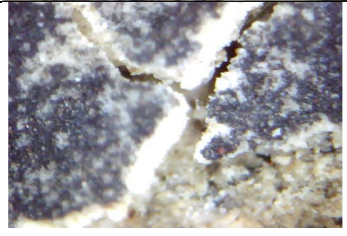
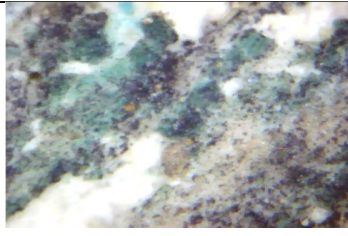
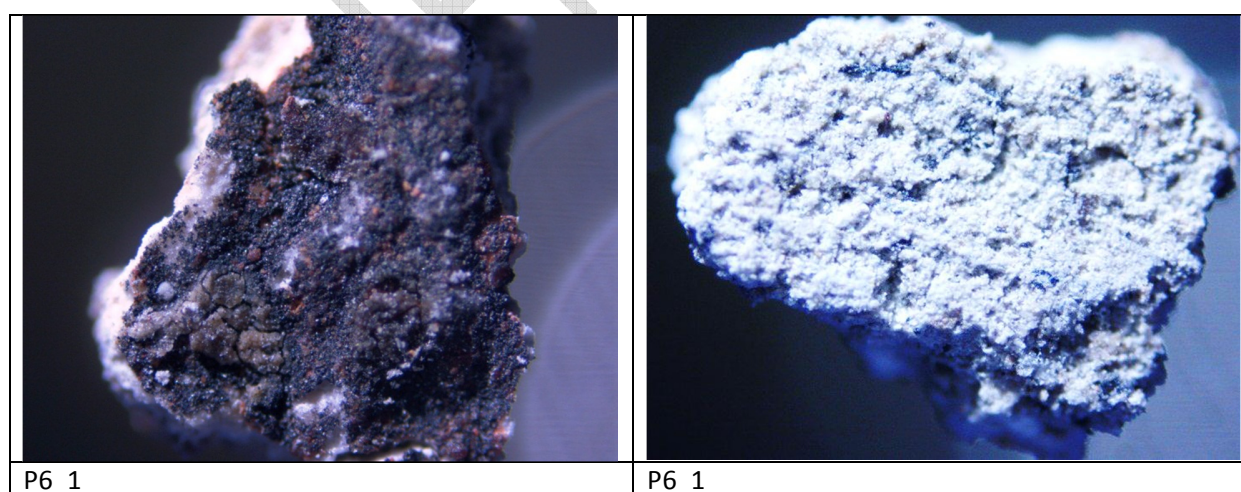
		
P1: Pronaos – peretele de est, scenă cu personaje indescifrabile, decor Culori - pigmenți: roșu și negru.	P2: Pronaos – peretele de est, scenă cu personaje indescifrabile, decor Culori - pigmenți: roșu și negru.	P3: Zona de prelevare: Pronaos – peretele de est, scena „Cinci fecioare înțelepte”, fond Culori - pigmenți: verde
		
		
		

Fig.19. Prelevarea probelor

Element Line	Element wt. %	Element Line	Element wt. %	Element Line	Element wt. %
C K	12.35	C K	12.28	C K	39.64
O K	64.62	O K	51.25	O K	41.18
Na K	0.18	Na K	0.26	Na K	0.10
Mg K	1.03	Mg K	2.19	Mg K	0.62
Al K	1.67	Al K	0.74	Al K	1.14
Si K	2.19	Si K	3.63	Si K	1.67
S K	3.62	Cl K	0.16	P K	0.50
K K	1.12	K K	1.87	S K	5.62
Ca K	12.17	Ca K	25.25	Cl K	0.20
Fe K	0.35	Fe K	0.53	K K	1.67
Cu K	0.60	Mo L	1.85	Ca K	5.19
Pd L	0.10			Fe K	0.70
				As K	1.78
Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00

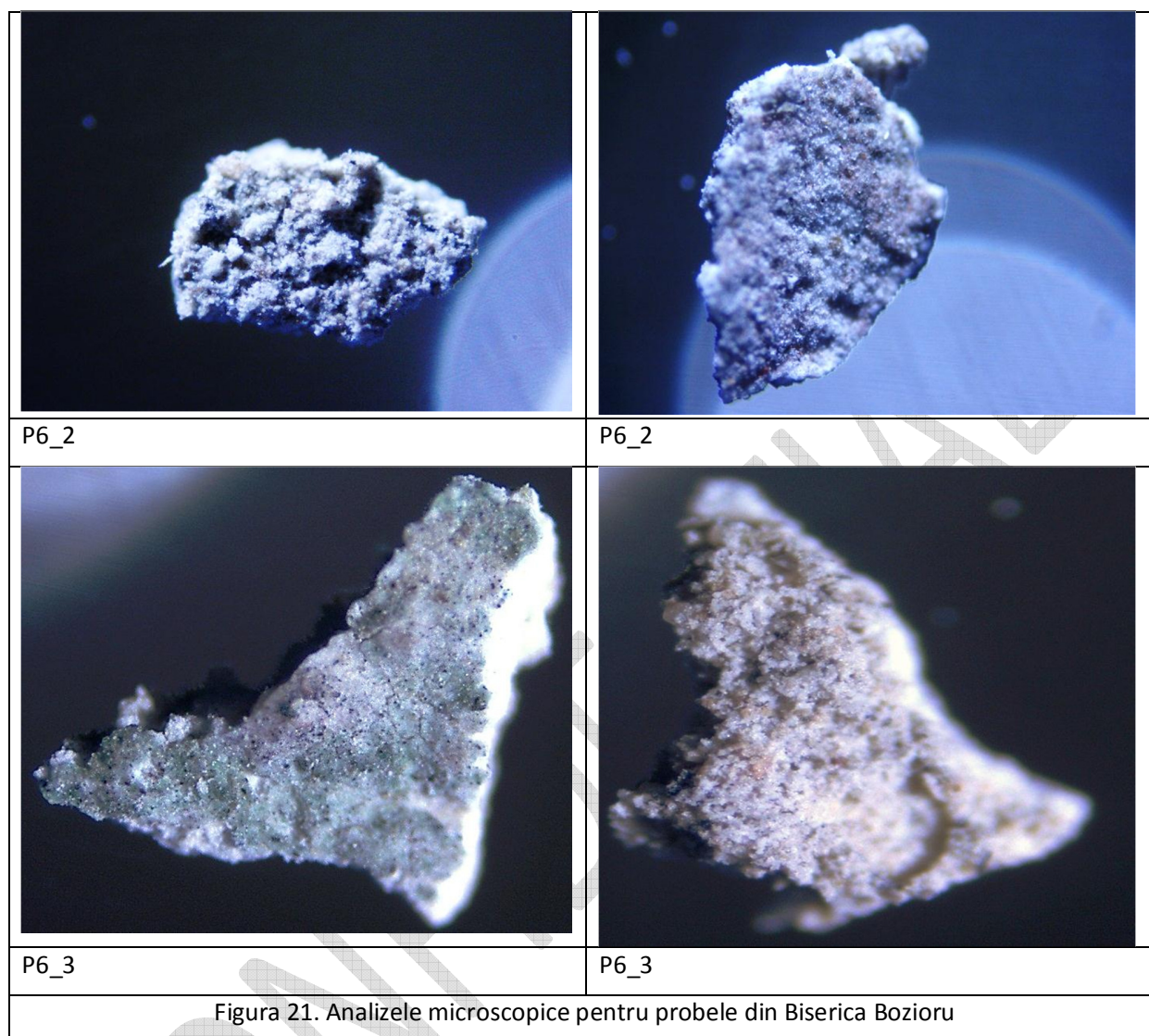
Element Line	Element wt. %	Element Line	Element wt. %
C K	13.49	C K	10.74
O K	51.31	O K	52.71
Na K	0.37	Na K	0.21
Mg K	1.16	Mg K	1.28
Al K	1.10	Al K	0.77
Si K	2.90	Si K	2.61
P K	0.86	P K	2.03
S K	3.69	S K	1.30
Cl K	0.24	Cl K	0.10
K K	2.86	K K	1.17
Ca K	20.91	Ca K	25.08
Mn K	0.16	Mn K	0.19
Fe K	0.97	Fe K	0.45
		Cu K	1.18
		Mo L	0.18
Total	100.00	Total	100.00

Fig.20. Analizele EDS pentru probele din Biserica Bozioru



P6_1

P6_1

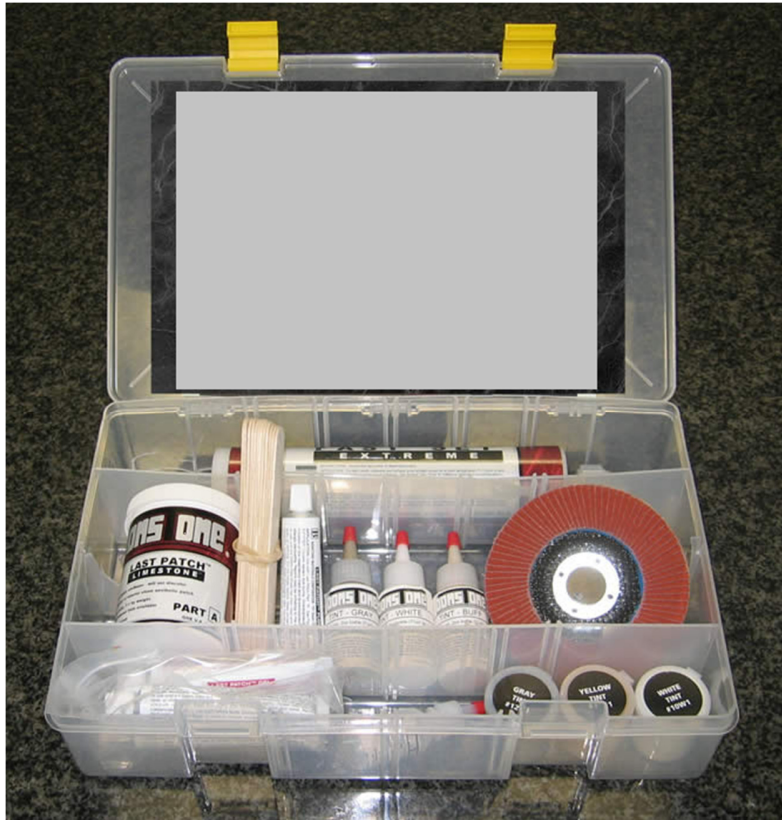


Interpretarea rezultatelor

Proba	Culoare	Compusi atribuiti	Tehnica prin care se pot observa
P6_1	Rosu-negru	Cadmium red+black bone+basic copper acetate+red ocru+molibdenite+oxide de fier rosu	3303; 1622; 1414; 1383; 1322; 1094; 874; 749; 672; 643; 601; 516; 468; 428; 395; 373
P6_2	Rosu-negru	Cadmium red+black bone+basic copper acetate+red ocru+molibdenite+oxide de fier rosu+red ocru	3329; 1634; 1412; 1323; 1023; 873; 758; 712; 601; 567; 521; 429
P6_3	verde	Realgar+pigment verde cu celadonit si glauconit+carbon negru+ ocru de Verona+verde smarald	3371; 1795; 1625; 1412; 1323; 1029; 873; 760; 712; 601; 572; 438; 384
	Rosu	Fe2O3 (oxid de fier rosu)	572 s; 475 m; 443 m
		Red ocru	3699/3622/3456/1106/1032/913/797/695/537/471
		Cadmium red	1627/1436/1400/1362/1214/1158/1096/875/810/714
	Negru	carbon negru (Charcoal black, lamp black)	3343; 2945; 2910; 2845; 2010; 1501; 1452; 1406; 1078; 1030; 961; 870
		bone black (calcium phosphate + calcium carbonate +carbon) Ca5(PO4)3(OH), C, Mg(H2PO4)2, CaCO3	3343; 2945; 2910; 2845; 2010; 1582; 1449; 1403; 1028; 959; 870
	Negru violet	Molibdenit (MoS2): culoare cenușie albăstruie, violetă	2900; 1465; 1150; 880;
	Verde	Verdigris Cu(CH3COO)2.Cu(OH)	FTIR: 23470 w; 3373 w; 3270 w; 1602 vs; 1441 vs; 1351 vw; 1048 vw; 1022 vw; 694 s; 623 m; 530 w
		Basic Copper acetate - (Cu(OH)2·(CH3COO)2·5H2O	3454; 3360; 3260; 3023; 2975; 2929; 1638; 1605; 1468; 1442; 1419; 1349; 1050; 1030; 690
		Pământuri verzi de tip hidrosilicati de Fe, Mg, Al, K K[(Al,FeIII),(FeII,Mg](AlSi3,Si4)O10(OH)2) provenite din minerale precum celadonit si glauconit ocru de Verona	FTIR: 3681; 3633; 3608; 3539; 3396; 2943; 2914; 2845; 1612; 1419; 1108; 1014; 914; 868
		pigment verde cu celadonit si glauconit/calcit:	3564; 3528; 2956; 2924; 2848; 1636; 1436; 1100; 1024; 968; 876; 796; 664; 580
		Malachite (basic copper(II) carbonate)	2541/2431/2362/2336/2165/2077/1923/1805/1576/1102/1068/921/828
		Realgar As2S2	3452; 3005; 2927; 2854; 1743; 1462; 1377; 1241; 1165; 1099; 973; 911; 805; 724; 636; 591; 526; 492; 459; 380; 345; 295; 256
		Verde smarald (aceto-arsenit de cupru) Cu(CH3COO)23Cu(AsO2)2	3348; 2961; 2920; 1558; 1448; 1415; 1132; 1099; 1014; 818; 762; 675; 636

Depunerea unei cereri de brevet; A2016: 0946/29.11.2016

Concepția unui kit portabil, care conține: o suspensie HAp pentru dezinfectia biologica, un patch-gel pe bază CMC cu nanostructuri anorganice, de curățare și restaurare a microstructurilor stucaturilor și elementelor decorative;



Diseminarea rezultatelor

Jurnale ISI

1. **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
2. RC Fierăscu, **RM Ion**, I. Fierăscu, Antifungal effect of natural extracts on environmental biodeteriogens affecting the artifacts, *Environmental Engineering and Management Journal*, 9, 2016

Jurnale non-ISI

1. 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
2. **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, *RESTITUTIO*, 2016

Proceedings conference

1. **RM Ion**, S Teodorescu, RM Știrbescu, ID Dulamă, IR Șuică-Bunghez, IA Bucurică, RC Fierăscu, I Fierăscu, 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 prezervation mechanisms of architecture monuments, *SPIE*, 2017 in press

Carti/Capitole carti

1. **RM Ion**, Aplicatii ale stiintei materialelor in evaluarea artefactelor din patrimoniul cultural, in Bucuresti. Materiale de istorie si Muzeografie, XXX, pp.80-98, 2016, ISBN 978-606-8717- 08-1; Editura MMB, Bucuresti
2. **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
3. *** Historical book binding techniques in conservation, G.Boudalis, M.Ciechanska, P.Engel, **RM Ion**, I.Kecskemeti, E.Mousakova, F.Pinziari, J. Vodopivec (Eds.), Verlag Berger, Horn/Wien, 2016

Conferences

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*
2. **RM Ion**, Nanomaterials and prezervation 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
3. **RM Ion**, IR Șuică-Bunghez, I Fierăscu, RC Fierăscu, Scientific Investigations And Conservation/Preservation Of Cultural Heritage Artifacts, *Romarheomet, Sinaia*, 2016
4. **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
5. **RM Ion**, S Teodorescu, RM Știrbescu, 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*
6. **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*
7. **R M Ion**, S Teodorescu, R M Știrbescu, I D Dulamă, I R Șuică-Bunghez, I A Bucurică, R C Fierăscu, I Fierăscu, M L Ion, Effects of the restoration mortar on chalk stone buildings, *International Conference on inovation and research, Iasi*, 2016
8. **RM Ion**, Raman, chromatography and microscopy studies for wax-sealed documents from some old Romanian pulp and paper factories, *LACONA XI, Krakow, Poland*

9. 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*

10. **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 investigation of some wood painted icons, *Conferința Națională De Conservare-Restaurare „Doina Darvaș”, Bucuresti, 2016*

Brevete/Cereri brevete

1. RM Ion, N.Ion, *Cerere brevet A2016/00946/29.11.2016*

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 stucaturilor și decorațiunilor de fațadă, cu reale posibilități de aplicare în practica conservativă a pieselor de patrimoniu.