

Denumire Etapa:

Cercetari complexe artistice, arhitecturale istorice, culturale, asupra stucaturilor de pe cladirile din Romania si realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea I).

Investigatii fizico-chimice si compozitia chimica a probelor de stucaturi prelevate de pe diferite cladiri cu stucaturi (cladirea bisericii Vacaresti (piese fara valoare de patrimoniu) și piese similare (de asemenea fara valoare de patrimoniu) de la alte monumente, precum si corelatia cu climatul si factorii de mediu.

Activitate I.1.

Cercetari complexe artistice, arhitecturale istorice, culturale, asupra stucaturilor de pe cladirile din Romania si realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea I). Realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea II-partial)

Activitate I.2.

Investigatii fizico-chimice si compozitia chimica a probelor de stucaturi prelevate de pe diferite cladiri cu stucaturi (cladirea bisericii Vacaresti (piese fara valoare de patrimoniu) și piese similare (de asemenea fara valoare de patrimoniu) de la alte monumente, precum si corelatia cu climatul si factorii de mediu.

Caracterizarea proprietăților de baza ale diferitelor tipuri de nanomateriale sintetizate: spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, mărirea și analiza potențialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronica cu Transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferențială (DSC), microscopie de forță atomică (AFM)

Activitate I.3.

Investigatii fizico-chimice ale materialelor de realizare a stucaturilor si compozitia acestora

Activitate I.1.

Cercetari complexe artistice, arhitecturale istorice, culturale, asupra stucaturilor de pe cladirile din Romania si realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea I). Realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea II-partial)

Rezumat

Fațadele clădirilor decorate cu stucaturi reprezintă una dintre cele mai dezvoltate formule de expresie artistică a diferitelor culturi si 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: investigațiile 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.

În aceasta etapa, ne-am propus sa realizam un stiu amplu de teren si laborator care sa contina *cercetari complexe artistice, arhitecturale istorice, culturale, asupra stucaturilor de pe cladirile din Romania si realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea I si II). De asemenea sunt prezentate tipurile principale de investigatii si aparatura ce se preteaza la aceste studii (spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, mărirea și analiza potențialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronica cu Transmisie (TEM), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferențială (DSC), microscopie de forță atomică (AFM)).*

Nu in ultimul rand in aceasta etapa sunt prezentate rezultatele investigatiilor fizico-chimice si compozitia chimica a probelor de stucaturi prelevate de pe diferite cladiri cu stucaturi, prelevate de pe cladiri aflate intr-un stadiu avansat de degradare. Pentru evaluarea efectelor poluanților și intervențiilor umane asupra stucaturilor și decorațiunilor diverselor clădiri de patrimoniu, ne propunem o analiză a datelor microclimatice și de calitate a aerului din preajma clădirii, pentru a evalua posibilele cauze de degradare. Apoi, stucaturile vor fi caracterizate, în scopul de a identifica compoziția lor și posibila prezență a aditivilor organici, pentru a determina distribuția de mărime a porilor si a evalua starea lor de conservare.

Cauze "non-mecanice" ale degradării pietrei naturale

Piatra naturală este supusă la un proces lent și continuu de deteriorare ("alterare" sau descompunere, din engl. "decay"), fenomen provocat de cauze fizicochimice, diferite de acțiunile mecanice.

Procesele fizico-chimice de ruinare a pietrei naturale se datorează următorilor factori esențiali:

- a. umezelii;
- b. cristalizării de săruri în masa materialului;
- c. depunerii de poluanți pe suprafața pietrei, acționând procese chimice sau/si biologice;
- d. variațiilor mari de temperatură pe durata zilei și nopții (ciclurile de insolații puternice – scădere de temperatură) sau acțiunea accidentală a focului;
- e. eroziunii datorate particulelor antrenate de vânturile puternice (proces fără prezența solicitărilor mecanice semnificative) s.a.

Umezeala este unul dintre factorii principali de ruinare la roci de genul calcarelor, dolomitelor și marmurelor. Apa din precipitațiile atmosferice este principalul agent de umezire, dar și apa din sol poate ajunge - prin fenomenul capilarității - la elementele din piatră. S-a stabilit de către specialiști că, pe parcursul a 10 ani de expunere la 100 cm coloană de precipitații atmosferice, rocile calcaroase își pot reduce grosimea cu 0.2 mm. Dacă ploaia și, mai ales, burnița sunt acide, procesul de "coroziune" va fi și mai intens. Apa de pe marmurele cristaline poate dizolva sulfați și include bacterii, în urma cărora rezultă în final aspectul pietrei cu mici caverne, denumite "grăunte dislocate de nisip". Umiditatea poate afecta și rocile care contin mica neagră, feldspati și tremolite. Procesul de ruinare este mai lent decât la calcare, dar sesizabil într-o generație umană. La granit, unde se găsesc feldspati, umezeala ajunsă în pori poate conduce la despicarea pietrei în straturi de 1-3 mm grosime, prin *ciclurile de expansiune-contrație* (importante la fenomenele reversibile de îngheț-dezghet, deoarece la îngheț volumul apei crește cu 9 %).

Degradarea prin cristalizarea de săruri ("salt decay" în limba engleză) reprezintă un fenomen care se întâlnește la materialele poroase, gen piatră naturală, cărămizi și mortar. La zidăriile istorice din piatră degradarea prin cristalizarea sărurilor ajunse în pori este unul dintre cele mai întâlnite neajunsuri, fiind principalul fenomen de ruinare a materialelor poroase. Apa care se infiltrează în porii materialului transportă substanțele poluante pe care le-a dizolvat la exteriorul materialului: săruri minerale, reziduuri din gazele rezultate la combustie (inclusiv cele provenite de la motoarele termice), resturi pulverulente vegetale și microorganisme. Sărurile minerale depozitate de soluțiile apoase ajunse în pori vor cristaliza odată cu evaporarea apei. Astfel, apar tensiuni în suprafețele care delimitează porii, datorită sărurilor cristalizate aici. Denumit în mod curent "eflorescența pietrei", fenomenul de cristalizare a sărurilor în pietrele de construcție reprezintă un mare pericol pentru durabilitatea unei structuri istorice.

Sărurile cele mai întâlnite în fenomenele de eflorescență la zidării sunt: sulfații, carbonații și nitrații (de sodiu, magneziu, calciu, potasiu). Din punct de vedere teoretic, procesul complex de penetrare și depozitare a soluțiilor de săruri minerale în masa materialului poros, urmat de cristalizarea sărurilor și deteriorarea materialului gazdă include următoarele etape principale:

- a. evaporarea prin difuzie a apei ridicate în canalul capilar;
- b. reumplerea canalului capilar;
- c. starea de stabilitate.

Mecanismele de degradare (ruinare) prin atac biologic sunt cauzate de un mare număr de agenți: *mușchii vegetali, algele, fungii (ciupercile) și bacteriile*. De regulă, acești paraziți se dezvoltă pe mortarul de legătură al pietrelor de zidărie. Totuși, nu de puține ori, agenții biologici degradanți pot să se ataseze zonelor cu depuneri de praf dintre crăpăturile deja existente ale pietrelor, de unde vor acționa direct asupra pietrei de zidărie.

Particularități ale cărămizilor istorice

Porozitatea cărămizilor istorice este mai mare decât cea a produselor din zilele noastre. De aici rezultă densitatea lor mult sub 1800 kg/m³, capacitatea mai ridicată de reținere a apei, dar și rezistențele mai reduse (sub 80 - 100 daN/cm²). Datorită porozității și rugozității (suprafețelor) mai ridicate ale cărămizilor vechi, *aderența acestora la mortarul de zidărie este mai ridicată decât cea a cărămizilor actuale*, (cu suprafețe mai netede sau chiar lucioase). Așa s-ar putea explica durabilitatea

unor zidării vechi, chiar dacă mortarul de legătură are rezistențe mai reduse față de cele din vremea noastră. Uneori aderența dintre cărămizi și mortarul de legătură al zidărilor istorice poate ajunge de 10 ori mai mare decât cea a zidărilor de azi.

Dizolvarea și filtrarea componentelor hidratate ai mortarelor. Apa provenită din condens ori precipitații poate pătrunde în structura poroasă a mortarului, unde dizolvă calciul (din CaCO_3 - conținut de mortarele de var, ori din Ca(OH)_2 - conținut de mortarele cu ciment Portland). Astfel, crește porozitatea mortarelor și, implicit, scad rezistențele lor mecanice.

Interacțiunea mortarelor cu poluanții atmosferici. Poluanții atmosferici cei mai răspândiți (SO_2 , NO_2 și CO_2) conduc la creșterea pH-ului apei pluviale, care îi absoarbe, transformându-i în acizi (HNO_3 , H_2SO_4 , și H_2CO_3). Ajunși în contact cu mortarele, acizii intră în reacție chimică, transformând compusii de calciu în săruri solubile, ceea ce afectează structura fizică a mortarelor.

Cristalizarea de săruri în masa materialului. Fenomenul este similar cu cel descris în subcapitolul alocat pietrelor naturale. Cele mai sensibile mortare la acest fenomen nefast sunt cele de var (nehidraulic), datorită porozității lor mai ridicate.

Ciclurile îngheț-dezghet. Dacă porii mortarelor sunt umpluți cu apă, atunci când aceasta din urmă își va schimba starea de agregare înghețând, asupra peretilor porilor mortarului va fi exercitată o presiune din cauza creșterii în volum (cu 9%) a apei înghețate. Astfel, ciclurile prelungite de îngheț-dezghet vor degrada în mod progresiv mortarele cu umiditate. Cele mai sensibile la acest fenomen sunt mortarele de var.

Reacțiile expansive ale oxizilor de calciu și de magneziu. Varul gras poate conține oxizi cristalini (CaO și MgO), din cauza unui proces de fabricație nereușit (reacții de "stingere" insuficient de intense). Varul hidraulic și cimentul Portland pot la rândul lor conține astfel de oxizi, tot datorită procesului de fabricație (clincherizare incompletă, dozaje incorecte). Oxizii menționați au reacții de hidratare expansive. În plus, la cimenturile Portland există și alte reacții expansive (ale sulfatilor și aluminatilor). Măririle de volum menționate produc fisuri în masa mortarelor, putându-se ajunge până la dezintegrarea acestora.

Principalele tipuri de poluanți atmosferici gazoși sunt:

- *dioxidul de carbon și monoxidul de carbon* ce rezulta din arderea combustibililor fosili ai deșeurilor, din procesele de combustie din motoarele cu ardere internă
- *oxizii de azot și de sulf* sunt emisii industriale, din arderea combustibililor fosili emisii de motor ale mijloacelor de transport și ale centralelor termoelectrice; determina ploi acide, poluarea solului, afecțiuni respiratorii și contribuie la distrugerea stratului de ozon;
- *compusi organici volatili* (hidrocarburi și derivați ai hidrocarburilor) - rezulta de la arderea combustibililor fosili, din evaporarea combustibililor, a solventilor folosiți în diverse procese industriale;
- *pulberi în suspensie* - particule foarte mici care se comporta asemenea gazelor și pot conține oxizi de fier, metale grele (plumb, cadmiu, mangan, crom, fibre de azbest sau alte noxe);

Influența umidității

Pentru ca un element de construcție să reziste umidității atmosferice, trebuie ca materialul din care este realizat, în timpul unei ploi să nu lase să patrundă umezeala decât superficial, lucru ce se obține prin utilizarea materialului cu porozitate convenabilă.

Un proces important care are loc în legătura cu formarea patinei protectoare și care este datorat tot unei corecte circulații a umezelii, este indusarea continuă a structurii exterioare a rocii. În anotimpul uscat, aerul este capabil să absoarbă apa din material, adică apa conținută în pori, fisuri și capilare. Locul apei evaporate din straturile exterioare este ocupat de apa din straturile mai adânci împreună cu particulele minerale dizolvate (bicarbonat de calciu, silicat de calciu, gips) care se îndesă treptat la suprafață. Spre deosebire de acest fenomen de migrație cu dublu sens, migrația apei cu sens unic aduce mari neajunsuri.

Dacă porozitatea materialului nu este convenabilă pentru elementul de construcție considerat, apa patrunde în adâncime și în anotimpul uscat iese pe o altă față decât pe aceea pe care a intrat. Dacă

punctul de ieseire al umiditatii este suficient de indepartat, procesele de dizolvare a sarurilor solubile sunt mai pronuntate, concentrarea solutiilor devenind mai mare.

Migratia catre exterior facandu-se pe o alta cale decat cea de ieseire (in primul rand spre zonele mai uscate) procesul de degajare a CO_2 se face sub crusta superficiala, provocand aici depozitele de recristalizare, in special de CaCO_3 . Intrucat la noi patrunderi adanci ale umezelii procesul se poate repeta, nu se formeaza o crusta protectoare ca in cazul procesului de migratie cu sens unic, depozitele de CaCO_3 sporind si colmatand complet porii. Forta de expansiune considerabila a acestor saruri, care reprezinta binecunoscutele *eflorescente*, face ca stratul superficial sa se fisureze treptat si materialul sa se degradeze. Acest fenomen de migratie a umezelii cu sens unic, este sursa a numeroase inconveniente. Daca in migratie sunt antrenate in solutie si substante agresive, atunci in afara de eventualele recristalizari exfoliante, care provoaca efecte mecanice destabilizatoare, apar si fenomene de coroziune.

Stucaturile au fost folosite inca din antichitate. Încă utilizate pe scară largă în întreaga lume, sunt unele dintre cele mai comune materiale tradiționale de construcție. Stucco are o istorie lungă în arta. De obicei, compuse din var sau gips amestecat cu nisip și apă zdrobite sau arse, stucaturile au fost ușor de modelat în decor sau în relief pentru pereți, tavane și etaje în spații interioare și exterioare. Stucaturile de ipsos au fost, de asemenea, utilizate pe scară largă la realizarea de construcții metalice, pentru a forma suportul pentru sculpturile de bronz grecești și pentru forme turnate de decorare a vaselor de bronz. Stucaturile romane au rezultat din practici elenistice din lumea mediteraneană, la rândul său, combinate mai devreme cu tradițiile greacă și egipteană. Tencuiala cu var datează de pe vremea grecilor antici angajați în realizarea de pereți în relief pentru a simula arhitectura monumentală și a egiptenilor ce au utilizat stucul de gips pentru statui figurale, de sine stătătoare, în sculptură și alte tipuri de obiecte. După tradiția greacă, stucaturile romane foloseau var-ipsos alb, ușor de lucrat. Acest tip de tencuială a fost, de asemenea, utilizat în pictură frescă contemporană, precum și la pregătirea și aplicarea acesteia, așa cum este descrisă în detaliu de către autori antici, cum ar fi Vitruvius și Plinius cel Bătrân. Stucaturile au crescut în popularitate la sfârșitul Romei Republicane și la începutul perioadei Imperiale, ca urmare a boom-ului în construcție asociat cu utilizarea de cărămidă și a cimentului. Stucaturile au jucat un rol important în spații interioare bine planificate și executate, completând compozițiile pictate, în pardoselile de mozaic, și ansamblurile sculpturale cu proiectarea elementor arhitecturale și a schemelor în relief. Artistii italieni au creat sisteme de stuc expansiv în case particulare, morminte, și clădiri publice, în special în băi. Pe pereți, forme arhitecturale, precum balustradele, coloanele, capitelluri, pilastrii, coloane, cornișe, și colțurile de friză au fost modelate în stuc și integrate în decoratiunile pictate. Elementele stuc au sporit suprafețele decorative bidimensionale, cu proeminente arhitecturale, adăugând un joc de lumina și umbra pentru spațiile interioare. Ele au fost fixate pe pereți cu tije metalice sau cuie. Unele forme au fost turnate înainte de a fi fixate de pereți, dar și alte forme și modele, cum ar fi cornișe sau colțuri de friza, au fost atașate în tencuială semi-uscată după aplicarea pe perete sau tavan. Modelele atașate imită oul și forme vegetale sculptate pe arhitectura monumentală, o moda care este, de asemenea, este întâlnită în picturile murale romane, în special cele pictate în al doilea stil pompeian.

Compozițiile generale ale stucaturilor romane de pe tavane, arcade boltite, și lunete în structurile romane imperiale reflectă, de asemenea, forme arhitecturale. Influențat de tendințele de tavane casetate din clădiri elenistice și republicane, care au fost construite atât în piatră și lemn, au aparut panouri cu stucaturi în formate romane încadrate cu margini decorative atașate și cornișe. În panouri, artiștii au modelat forme vegetale, animale, obiecte de armură, și figuri mitologice și imaginare. Inciziile în stuc semi-uscat subliniază diverse forme și reprezintă cifre, îmbrăcăminte; găurile străpunse în stuc moale indica ochi, păr, și panglici.

Până la sfârșitul anilor 1800, stucaturile, erau în primul rând pe baza de var, dar popularizarea cimentului Portland a schimbat componența de stuc, precum și a mortarului, pentru un material mai dur. Prin al XIX-lea secol "stucatura," deși denotă inițial tencuieli ornamentale de interior, a câștigat acceptare largă pentru a descrie tencuieli exterioare.

Înainte de secolul XIX, stucaturile au constau în principal din var hidratat sau var stins, apă și nisip, cu paie sau păr de animal inclus ca liant. Cimenturile naturale au fost frecvent utilizate în amestecuri de stucaturi, după descoperirea lor în Statele Unite în timpul anii 1820. Cu un adaos de ciment Portland, stucaturile au devenit chiar mai versatile și durabile. Utilizat nu doar ca un strat de

material de zidarie, stuc-ul poate fi acum aplicat peste lemn sau metal atașat la un cadru de lemn. Cu această nouă calitate, stuc-ul a încetat să mai fie doar un furnir și a devenit o parte integrantă a structurii clădirii.

Astăzi, gipsul, care este sulfat de calciu hidratat, este preferat deoarece acesta se întărește mai repede și are mai puțină contracție decât varul. Compoziția de stuc depinde de obiceiurile locale și de materialele disponibile. Stuc-ul conținea adesea cantități substanțiale de noroi sau lut, marmură sau praf de cărămidă, sau chiar rumeguș, precum și o serie de aditivi din categoria sânge de animal sau urină, la ouă, keratina sau clei din copite de animale și coarne, lacuri, pasta de grâu, zahăr, sare, silicat de sodiu, alaun, seu, semințe de in ulei, ceară de albine, și vin, bere, whisky sau secară. Ceruri, grăsimi și uleiuri au fost incluse pentru a introduce proprietăți hidrofuge, materiale zaharoase reduc cantitatea de apă necesară și pentru a încetini timpul de întărire, și alcool a acționat ca un agent de antrenare al aerului. Toți acești aditivi au contribuit la durabilitatea stuc.

Aspectul de stuc a fost determinat de culoarea nisipului, dar de multe ori stuc-ul a fost colorat cu pigmenți naturali sau suprafața a fost văruiată sau finalizată cu argilă. Praful de caramida poate oferi culoare. Stucco a fost, de asemenea, marmorat, pentru a arata ca piatră, prin adăugarea uleiului de vitriol (acid sulfuric) cu apă, și amestecarea acest lucru cu un ocru galben, sau altă culoare.

Deteriorarea stucaturilor este rezultatul infiltrării apei în structura clădirii, fie prin acoperiș, în jurul cosurilor de fum, deschiderea ușilor și ferestrelor sau excesului de apă în sol sau umezealii ce pătrunde în fundație. Cauzele potențiale de deteriorare includ: deteriorarea la sol a buiandrugului și a cadrului de la ușă, existența jgheaburilor și burlanelor inadecvate, vegetației de intruziune, migrației umezelii în pereți din cauza condensului interior și a umidității, problemelor cauzate de vapori de cuptor, prezentei gurilor de aerisire din baie și bucatărie, și igrasiei datorate apei excesive din sol și drenajului slab în jurul fundației. Infiltrarea apei va determina putrezirea șipcii de lemn, și ruginirea șipcii de metal și a cuielor, care în cele din urmă va conduce la slăbirea legăturii stuc-ului și detasarea de substratul său.

După identificarea cauzei deteriorării, orice reparații necesare la clădirea ar trebui să se facă înainte de repararea stuc-ului. Aceasta include reparații pentru a menține apa în exces departe de stuc, cum ar fi acoperiș, jgheab, burlanul, îmbunătățirea drenajului precum și redirectionarea scurgerilor apelor pluviale și a stropirii peretilor clădirii. Reparații anterioare inadecvat efectuate pot cauza o deteriorare suplimentară, în special în cazul reparațiilor executate în ciment Portland, foarte rigid, și, prin urmare, incompatibil cu stuc-ul pe bază de var moale și "flexibil". Reparații incompatibile, vibrațiile externe cauzate de trafic sau de construcție, sau de decontare de construcție poate duce, de asemenea, la fisuri care permit intrarea apei și pot cauza degradarea stucaturilor.

Curățarea suprafețelor stucaturilor istorice

Clădirile istorice stuc prezintă de multe ori mai multe straturi de vopsea sau var. Deși unele suprafețe stuc pot fi curățate prin spălare cu apă, succesul relativ al acestei proceduri depinde de doi factori: textura suprafeței de stuc, și tipul de murdărie ce trebuie eliminată. Eliminarea pur și simplu a murdăriei, a stuc nevopsit neted și a stuc-ului puternic texturat și pictat pot fi uneori curățate cu o spălare de apă de joasă presiune, completate prin spălarea cu perii moi din par natural, și detergenți posibil neionici. Materiale vegetal organice, cum ar fi algele și mușcagii, și petele metalice pot fi eliminate din stuc prin utilizarea de cataplasme și solvenți adecvați. Deși aceste metode pot fi utilizate pentru a curăța tencuiala nevopsită, de prundis, sau orice suprafață stuc expusă, din cauza neregulilor de suprafață, poate fi dificilă îndepărtarea murdăriei, fără a scoate, porțiuni ale suprafeței decorative texturate. Dificultățile în curățarea acestor suprafețe pot explica de ce atât de multe dintre aceste suprafețe texturate au fost pictate.

Specificatiile materialelor

- Varul trebuie să fie conform cu ASTM C207, tip S, var hidratat pentru zidărie.
- Nisipul trebuie să fie conform ASTM C144 pentru a se asigura o gradare corespunzătoare și lipsa de impurități. Nisipul sau alt tip de agregat ar trebui să se potrivească cu originalul cât mai mult posibil.
- Cimentul ar trebui să fie conform cu ASTM C150, tip II (alb, necolorat), ciment Portland.
- Apa trebuie să fie proaspătă, curată și potabilă.

- Dacă se utilizează păr sau fibre, ar trebui să fie de capră sau păr de bovine sau fibră Manilla pură, de bună calitate, $\frac{1}{2}$ " la 2", în lungime, curată și fără praf, murdărie, ulei, grăsime sau alte impurități.
- Reguli de reținut: Mai mult var va face amestecul mai plastic, dar mortarul stuc, cu o proporție foarte mare de var pentru nisip este mult mai probabil să se crape din cauza contracțiilor. Mai mult nisip sau agregat, va minimiza contracție, dar face amestecul mai greu de netezit cu mistria, și va slăbi mortarul.

Soluii de reabilitare pentru mortarele din rosturile existente

Cerințe esențiale la reabilitarea mortarelor de intervenție

Caracteristicile necesare pentru un mortar de restaurare ideal, sunt:

- Mortarul să fie ușor lucrabil;*
- Mortarul să fie sigur și ușor de preparat atât în forma uscată, cât și în forma umedă;*
- Mortarul să aibă o contracție redusă;*
- Proprietățile mecanice și termice ale mortarului să fie similare cu cele ale blocurilor de zidărie, și mortarul să aibă un conținut cât mai redus de săruri.*

În practica reabilitărilor unele cerințe au devenit deja axiome. Astfel, la mortarele de zidărie se pot enumera următoarele "restricții" de bază:

- Mortarul de restaurare să fie compatibil cu cel din adâncimea rostului;*
- Mortarul de restaurare să nu fie mai rezistent sau mai etans decât cel original și să aibă un modul redus de elasticitate și, în nici un caz, să nu fie mai dens decât blocurile de zidărie legate;*
- Mortarul de restaurare să fie ușor de înlocuit, fără a distruge suprafața zidului.*

Desigur, se mai adaugă cerințele "secundare", precum:

- Mortarul de restaurare să aibă pe cât posibil aceeași compoziție cu cel inițial din structura istorică;*
- Mortarul de restaurare să fie durabil, cel puțin pe o perioadă de timp predictibilă și acceptabilă;*
- Mortarul de restaurare să-și îndeplinească atât rolul de componentă a matricei mecanice de rezistență și rigiditate la diverse acțiuni, cât și rolul de protecție împotriva infiltrațiilor de umiditate sau al pierderilor de căldură al incintei din zidărie;*
- Mortarul de restaurare să contribuie la menținerea aspectului de autenticitate al monumentului istoric care se supune reabilitării.*

Activitate I.2.

Investigații fizico-chimice și compoziția chimică a probelor se stucaturi prelevate de pe diferite clădiri cu stucaturi (clădirea bisericii Vacaresti (piese fără valoare de patrimoniu) și piese similare (de asemenea fără valoare de patrimoniu) de la alte monumente, precum și corelația cu climatul și factorii de mediu.

Caracterizarea proprietăților de bază ale diferitelor tipuri de nanomateriale sintetizate: spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, mărimea și analiza potențialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronică cu Transmitere (TEM), difracție de raze X (XRD), microscopie electronică de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferențială (DSC), microscopie de forță atomică (AFM)

Spectrometria de absorbție în IR/RAMAN

Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) este o tehnică de caracterizare utilă pentru analiza moleculară a probelor primare, de suprafață sau a speciilor cu suprafețe apropiate, precum spectroscopia Raman scattering (sau spectroscopie Raman). Analiza moleculară înseamnă recunoașterea și analiza cantitativă a unităților structurale din compuși necunoscuți. Speciile sunt identificate prin frecvențele lor caracteristice vibraționale. Pentru un mod vibrațional iar IR să fie activ, vibrațiile trebuie să modifice momentul dipol al moleculei: în schimb, un mod de vibrație este activ Raman atunci când se schimbă polarizarea din molecula relevantă sau din material.

În oricare dintre spectroscopii IR sau Raman, atunci când energia fotonului este egală cu diferența de energie între nivelul de bază și starea excitată (schimbare în energia vibrațională), fotonii specifici lungimilor de undă dintre 10^2 și 10^4 cm^{-1} induce tranziția de la un nivel de bază vibrațional al moleculei la o stare excitată.

Această tranziție poate fi detectată ca absorbția de fotoni cu energie egală cu diferența de energie dintre nivelurile de energie vibraționale implicate, deoarece molecula de la nivelul excitat se întoarce foarte rapid la nivelul de bază prin relaxare termică.

În experimente s-a utilizat un spectrometru IR cu transformată Fourier de tip Spectrum GX Perkin Elmer – FTIR, cu următoarele caracteristici:

- Domeniul de lucru $4000 - 400\text{cm}^{-1}$;
- Interferometru Dynascan;
- Beamsplitter cuarț, KBr, CsI, CaF_2 , Mylar;
- Detector DTGS (deuterated triglycine sulfate).

Accesoriile utilizate au fost:

Dispozitiv DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform);

Dispozitiv ATR (Attenuated Total Reflectance).



Figura I. Spectrometru FT-IR Spectrum GX Perkin Elmer

Metode termogravimetrice de investigație

Analiza termogravimetrică (TG): Este o metodă de analiză folosită în special pentru substanțe chimice anorganice și organice și se bazează pe urmărirea variației greutății unor substanțe în funcție de temperatură. Această urmărire se realizează experimental cu termobalanțe. Aceste termobalanțe sunt formate dintr-o balanță, un minicuptor de încălzire, un sistem de inundare și spălare cu gaz și un sistem microprocesor.

Analiza termogravimetrică diferențială (DTG): Se aplică în cazul unor procese ce se succed cu viteză mare și la temperaturi apropiate sau a unor procese cu modificări de greutate foarte diferite, ca ordin de mărime într-un interval mic de temperatură.

Analiza termică diferențială (DTA): Analiza termică diferențială reprezintă o tehnică de analiză la care diferența de temperatură (ΔT) între o probă (P) și un material de referință (R) este măsurată ca o funcție a temperaturii (T) probei. Termogramele de diferență sunt înregistrări grafice ce au pe ordonată diferența de temperatură (ΔT), iar pe abscisă temperatura (T). Pentru analizele DSC se utilizează creuzete închise ermetic, confecționate din aluminiu sau oțel inox. În unele cazuri, în scopul investigării comportamentului materialului în atmosferă controlată, creuzetele sunt perforate. Analiza termică diferențială are multe aplicații de la analiza cantitativă a amestecurilor de substanțe organice, sau a amestecurilor de substanțe anorganice precum și la analiza metalelor și a aliajelor metalice.

Cele mai importante aplicații ale analizei termogravimetrice în domeniul investigării materialelor sunt:

- Determinarea stabilității termice relative;
- Determinarea conținutului de apă sau alte ingrediente volatile ale materialelor de sinteză sau naturale;
- Analiza cantitativă a diferitelor amestecuri de materiale;
- Studiul reactivității materialelor și compușilor solizi.

Instrumentul folosit în studiu este un aparat Mettler Toledo cu următoarele caracteristici:

- Creuzet alumina 70 μl (pentru TGA), creuzet aluminiu 40 μl (pentru DSC);
- Interval de încălzire de la $25 - 1600^\circ\text{C}$ – pentru TGA;
- Interval de încălzire de la $-65 - 700^\circ\text{C}$ – pentru DSC;
- Viteză de încălzire de $20^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$;
- Atmosferă aer (70 ml min^{-1}).

Împrăștierea luminii dinamice (DLS): Este o tehnică, care poate fi utilizată pentru a determina profilul de distribuție a dimensiunii particulelor mici în suspensie sau în soluție de polimeri. Măsurătorile dimensiunilor de particule au fost efectuate cu instrumentul Zetasizer Nano ZS. Aceste instrumente efectuează măsurători ale mărimii de particule, utilizând un procedeu numit DLS – Dynamic Light Scattering (cunoscut și ca PCS – Photon Correlation Spectroscopy). Particulele suspendate într-un lichid se deplasează permanent datorită mișcării browniene. DLS măsoară mișcarea browniană și o corelează cu dimensiunea particulelor. Acest lucru îl realizează prin iluminarea particulelor cu un laser și analiza intensității fluctuațiilor luminii împrăștiată și le utilizează în calcularea dimensiunii particulelor din probă.

Analiza prin difracție de raze X: Difracția de raze X este o tehnică de analiză nedistructivă care utilizează intensitatea difracțiilor a unui fascicul de raze X monocromatic în funcție de unghiul incident și cel de ieșire. Informațiile obținute privesc structura cristalografică, compoziția chimică și proprietățile fizice ale materialelor cât și a filmelor subțiri. În plus, această tehnică poate fi folosită pentru a calcula parametrii de rețea, dimensiunea cristalitelor și orientarea lor preferată. Difractometrul DRON 2 folosit la investigarea pulberilor a operat în domeniul de la $30^\circ 2\theta$ la $70^\circ 2\theta$, folosindu-se radiația caracteristică $\text{Cu-K}\alpha$ a cuprului la lungimea de undă $\lambda = 0,15405945\text{nm}$, cu o viteză de scanare de $0,030^\circ 2\theta/\text{min}$, la o tensiune de 40kV și o intensitate de 30mA. Goniometru cu o rază de 185 mm, este echipat cu un monocromator și un detector de scintilație. Fanta divergentă a fost de 1° și fanta de recepție a fost de 0,3 mm.

Metode microscopice de caracterizare

Structura materialelor este importantă deoarece ea oferă indicații privind modul de elaborare, tratamentele termice, mecanice și termochimice suferite, defecte invizibile cu ochiul liber (microporozități, incluziuni nemetalice, etc.) și implicit proprietățile lui.

	
<i>Microscop optic OLYMPUS BX 51</i>	<i>Microscop de forță atomică SPM Agilent 5500</i>
	
<i>Microscop electronic cu baleiaj, Quanta 200</i>	<i>Stereomicroscop</i>

Figura 2. Tipuri de microscopice utilizate la investigatiile de laborator

Microscopia optica: Caracterizarea microstructurală a probelor metalice a fost făcută mai întâi pe un microscop optice MC6, și apoi pe un microscop optic marca OLYMPUS BX51, dotat cu cameră foto digitală de 4Mp, pentru mai multă siguranță în evaluarea corectă a analizei structurale.

Microscopie electronică cu baleiaj (SEM): Microscopia electronică cu baleiaj se utilizează pentru obținerea informației despre componența calitativă și cantitativă a substanței, despre proprietățile fizice, fizico – chimice și cristalochimice ale acesteia. Unele semnale (emisie electronică secundară, catodo - luminiscentă, curentul indus de sonda electronică) se utilizează pentru studiul dispozitivelor cu semiconductori în regimurile static și dinamic.

Microscopul SEM utilizat este unul de tip Quanta 200 are 3 moduri de operare în vid:

- Vid - modul de operare convenționale asociate cu toate microscopice electronice de baleiaj (presiune <1.3 Pa)

- Min vacuum - atunci când se utilizează fără acoperire, probele non-conductoare (presiune 10-130 Pa)

- Microscopul ESEM s-a utilizat pentru eșantioane umede experimente dinamic, la cald (presiune 130-2600 Pa). Accesoriile utilizate au fost: dispozitivul Peltier ce a permis umezirea/înghețarea eșantionul folosind presiunea ESEM gama de model. Temperatura: -20 ÷ 80°C .

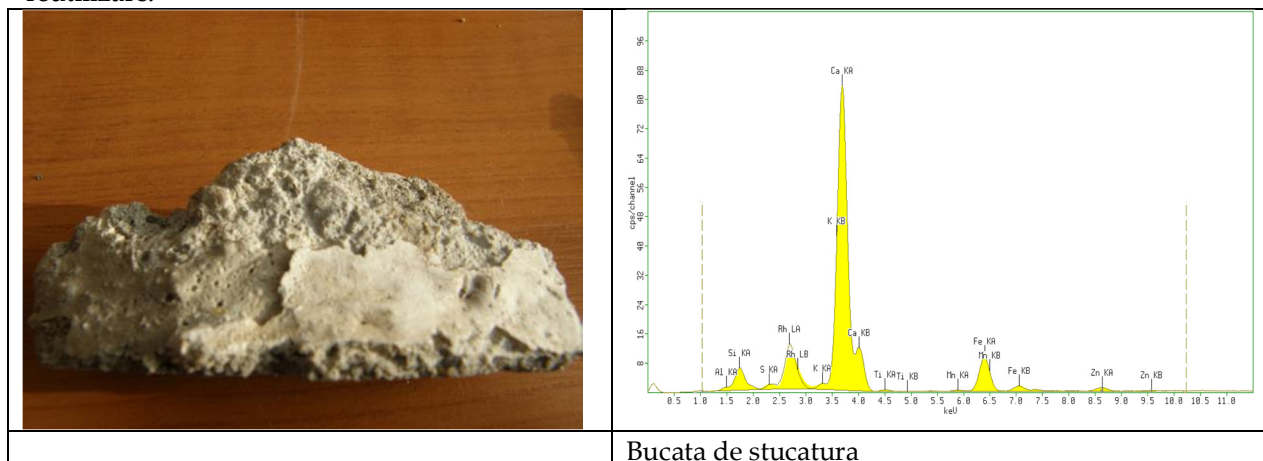
Microscopie de forță atomică (AFM): Microscopia de forță atomică (AFM) furnizează imagini detaliate ale structurii la nivel atomic. Prin modul non-contact (la distanță mai mare de 10Å între ac și suprafața probei), mai întâi acul este atras spre suprafața probei de către forțele de atracție (forțele Van der Waals, electrostatice, magnetice și capilare). Cu cât sonda este mai aproape de suprafața probei, electronii orbitali ai suprafețelor acului și probei încep să se respingă reciproc. Prin micșorarea spațiului dintre suprafața probei și acul cantilever-ului, forțele de respingere neutralizează forțele de atracție care apoi vor deveni dominante. Microscopul de forță atomică (AFM) poate fi folosit în regiuni inaccesibile sau pentru observarea probelor fragile care pot fi distruse ireparabil de curentul de tunelare.

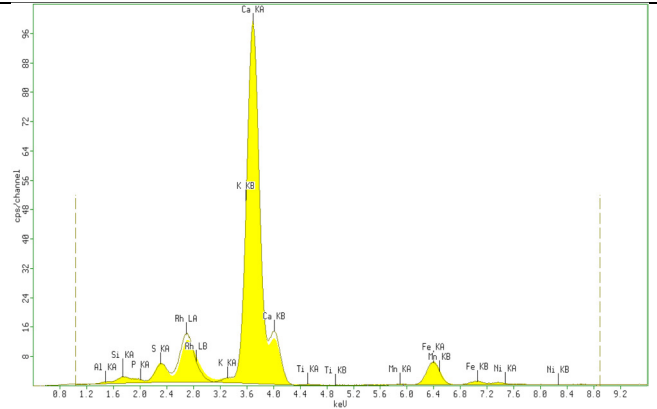
Microscopia de forță atomică (AFM) furnizează imagini detaliate ale structurii la nivel atomic. Prin modul non-contact (la distanță mai mare de 10Å între ac și suprafața probei), mai întâi acul este atras spre suprafața probei de către forțele de atracție (forțele Van der Waals, electrostatice, magnetice și capilare). Cu cât sonda este mai aproape de suprafața probei, electronii orbitali ai suprafețelor acului și probei încep să se respingă reciproc. Prin micșorarea spațiului dintre suprafața probei și acul cantilever-ului, forțele de respingere neutralizează forțele de atracție care apoi vor deveni dominante. Microscopul de forță atomică (AFM) poate fi folosit în regiuni inaccesibile sau pentru observarea probelor fragile care pot fi distruse ireparabil de curentul de tunelare.

Activitate I.3.

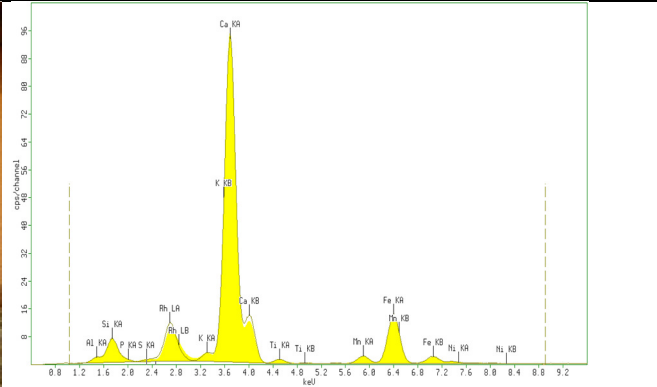
Investigatii fizico-chimice ale materialelor de realizare a stucaturilor si compozitia acestora

Probele analizate provin de la unele cladiri cu stucaturi aflate intr- stare avansata de degradare, si din care bucati de stucaturi au fost detasate in urma gravelor procese de degradare, fara posibilitati de reutilizare.

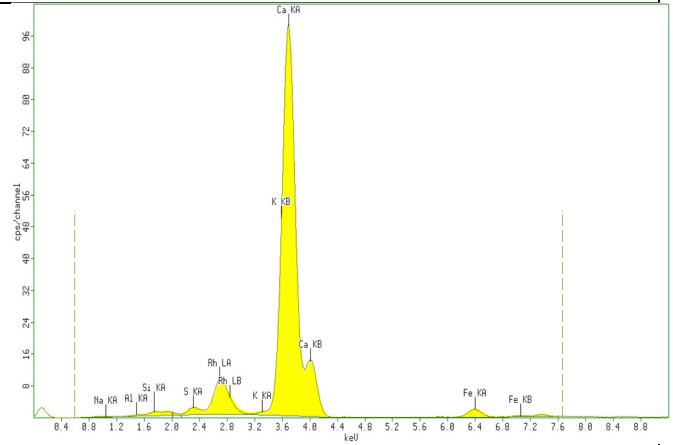




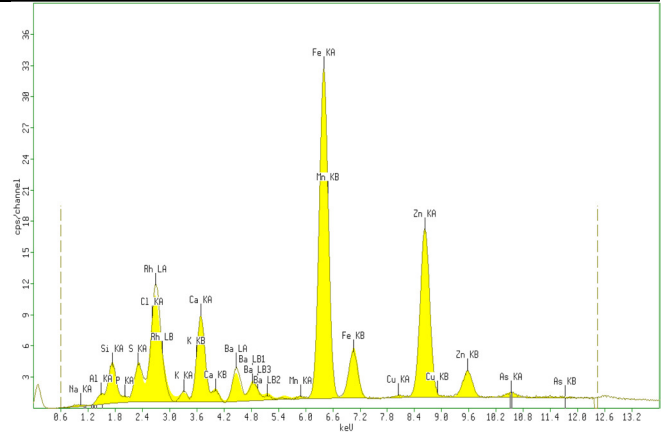
Tencuiala subtire



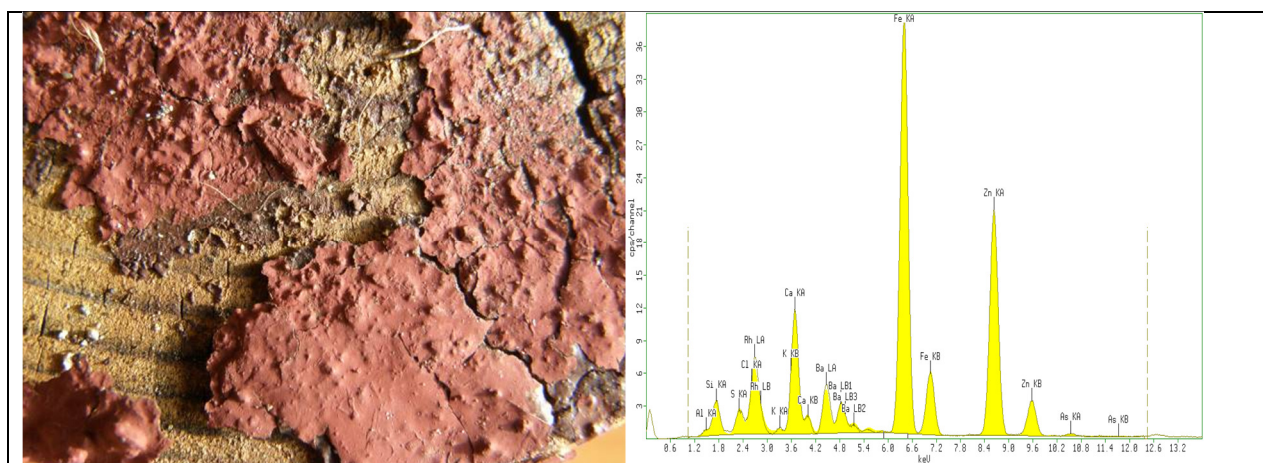
Piatra de zidarie



Palatul Potlogi



Decoratiune de lemn



Pigment din decoratiunea de lemn

Figura 3. Tipuri de stucaturi si decoratiuni de zidarie investigate

Elemente	Proba A Tencuiala mare	Proba B Piatra mare	Proba C Bucata tencuiala subtire	Proba D Bucata lemn	Proba E pigment rosu lemn	Proba Potlogi
	%	%	%	ppm	%	%
Ti	385.15 ppm	-	84 ppm	-		98.3 ppm
Al	0.8	0.7	0.47	115.2	0.03	278 ppm
Ca	10.7	8.8	11.2	1.90%	4.1	12.90%
Ba	25.7 ppm	16.9 ppm	32.5 ppm	96.3	282 ppm	89.45 ppm
Co	-	-	-	-	1.17 ppm	-
Ni	-	-	-	-	23 ppm	-
Fe	1.25	-	0.73	985.3	11.1	193 ppm
Mn	0.03	-	0.01	15.49	1.02	29.34 ppm
Mg	85.17 ppm	68.35 ppm	70 ppm	245.16	962 ppm	242 ppm
Na	102.11 ppm	89.41 ppm	91 ppm	320.81	1005 ppm	3.21%
Zn	0.01	-	17 ppm	178.33	3.9	15.21 ppm
Cu	17.02 ppm	-	0.9 ppm	112.1	0.9 ppm	8.25 ppm
Pb	32 ppm	-		-	-	-
Li	87 ppm	-	68 ppm	98.4		25.78 ppm
K	0.45	78 ppm	0.01	253.2	173 ppm	139 ppm

Ipsosul este un material de constructie care se caracterizeaza printr-un foarte bun grad de alb (peste 80%), superior cimentului Portland alb (75% – 76%). Ipsosul este un material de constructie destul de vechi. Se pare ca el s-ar fi folosit si la constructia piramelor iar, mai tarziu, pentru realizarea unor efecte estetice deosebite, in special in interiorul cladirilor. Stucaturile de ipsos, de exemplu, din interiorul cladirilor au constituit adevarate opere de arta. Asa cum se stie, orice material pe baza de ipsos prezinta, dupa intarire, o structura extrem de neomogena, cu porozitate ridicata. Se pot observa, cu usurinta, numerosi pori sferici sau cilindrici care comunica intre ei – asa numiti pori interconectati. Pori interconectati faciliteaza comunicarea usoara cu exteriorul si, deci, penetrarea cu usurinta a fluidelor din exterior spre interiorul probei, provocand in timp scaderea rezistentelor mecanice ale materialului. Drept material suport pentru peliculizare s-a utilizat ipsosul de constructii bogat in $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ale carui proprietati au fost determinate dupa metode standardizate – SR ISO 3049/1996.

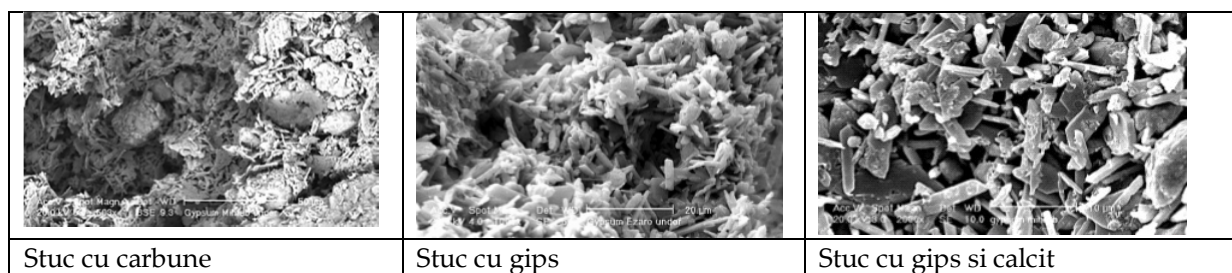
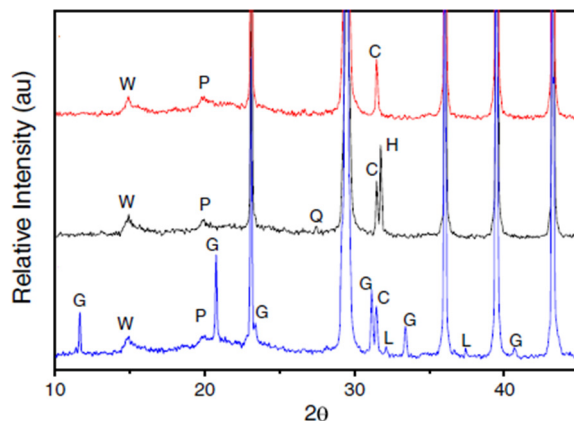


Figura 4. Micrograme SEM la diferite mostre de stuc degradat

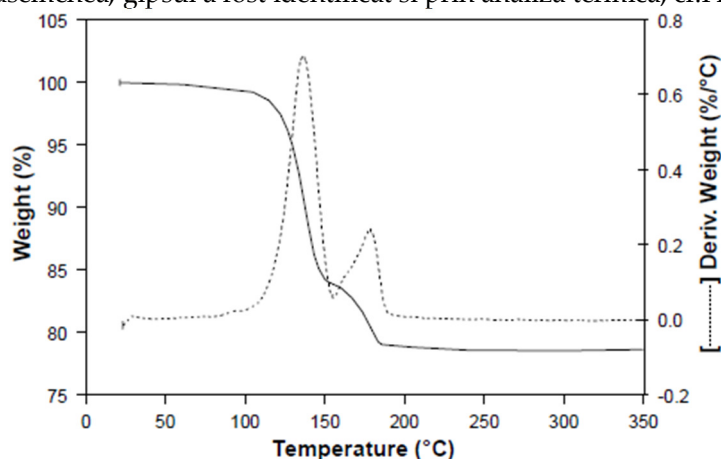
Micrografiile SEM arată că factorii de deteriorare de mediu (cum ar fi umiditate și temperatură) au modificat și separat cristalele de gips în straturile inferioare ale stuc, ceea ce duce la o reducere a rezistenței mecanice (astfel încât aceste straturi par relativ fragile). La mărimi mai mari, se poate 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. Eflorescența este o secreție de săruri minerale depuse pe suprafața de beton, zidarie sau stuc. Compoziția chimică este un amestec variabil de carbonați, sulfuri, sulfați, cloruri și alte săruri de calciu sau de sodiu.



C, calcite; G, gypsum, W, weddellite; Q, quartz; P, monohydrocalcite, H = Halite; L = Lime.

Fig.5. Analiza de difracție de raze X a probei Potlogi

De asemenea, gipsul a fost identificat si prin analiza termica, cf.Figurii



Sulfat de calciu dihidrat

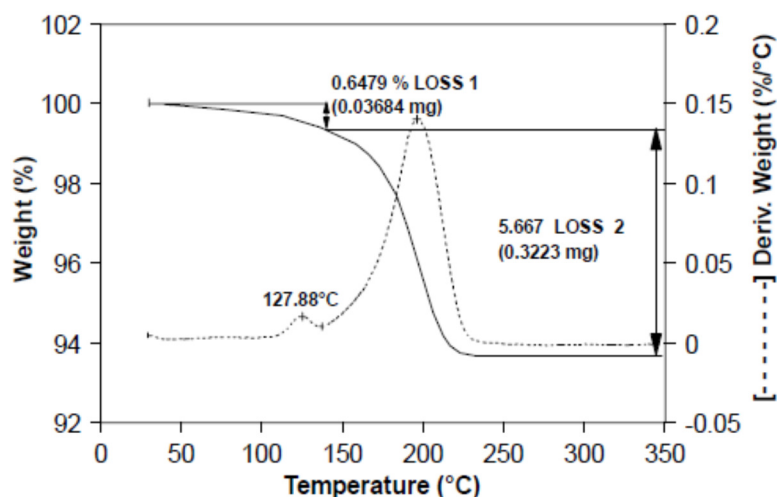


Fig.6. Analiza termica a mostrelor de gips din stucatura

Aceste săruri provin din componenta materiilor prime sub forma de săruri solubile în apă:

- Din var, ciment, nisip, contin un procent de nitrați, sulfați și alte săruri dizolvate din aer.
- Unele soluri transporta o cantitate excesivă de săruri minerale solubile și poate fi adus în sus pe perete prin capilaritate.
- Din cimentul care stă umed ce permite sărurile să se dizolve și a adus la suprafață cu apă sau prin evaporare lenta.

Eliminarea eflorescentei se face prin inlaturarea cu o perie a pulberii albe de pe perete. Acest lucru nu va funcționa întotdeauna. În cele mai multe cazuri, va fi necesar să se spele pe perete cu o spălare acidă, soluție de oțet sau un produs special conceput pentru îndepărtarea eflorescenta. Produse special concepute pentru a elimina eflorescenta sunt mai sigure pentru uz public și recomandate. Cu toate acestea, acid clorhidric (acid clorhidric) funcționează bine și se amestecă în raport (10: 1) cu apă.

Aceste rețete trebuie aplicate cu atenție în cazul stucaturilor colorate sau pictate sau a celor ce încorporează finisaje cu culori acrilice. Motivul pentru creșterea eflorescentei la stucaturi pictate cu culori închise este corelata cu creșterea temperaturii pe suprafața tencuiei. La acestea apare o tendință de încălzire după ploaie rece, intrucat culorile închise absorb mai multă căldură decât culori mai deschise. Căldura absorbită de o culoare închisă va determina o creștere semnificativă a temperaturii, chiar și în climate usoare si acest lucru la rândul său, poate provoca o mai rapidă și mai profundă viteză de evaporare a umiditatii. Umiditatea care se evaporă poate fi încărcată cu săruri minerale. Dacă se utilizează o culoare inchisa, există unele măsuri preventive care pot ajuta la reducerea riscului de eflorescenta. Peretele poate fi degresat prin acoperire cu un polimer acrilic, care va acționa ca un sigiliu eficient împotriva umezelii cu limitarea fisurilor. O altă opțiune mai puțin costisitoare și mai puțin eficace este de a utiliza o etanșare cu o emulsie acrilică, după care se aplică stratul de protecție.

Prin FTIR am putut efectua identificari preliminare a pigmentului de pe ornamentul de lemn, după cum urmează:

3315	(-OH)
2928	(-CH ₂ -)
1805	(-COOH), (-CHO) (-COOR)
1642	(-C=O or -CHO) (NH ₂)
1450	(-CH ₂ - or -CH ₃)
1036	(-OH)

Procedura de reabilitare a mortarelor din rosturile zonelor consolidate

Înlocuirea si/sau reumplerea mortarului alterat din rosturi pare a fi o procedură relativ usoară. Totusi, specialistii în restaurări tin să precizeze unele aspecte specifice lucrărilor de

patrimoniul. Din literatură de specialitate, reținem următoarele *recomandări practice*, (necesare meseriașilor, dar, cu atât mai mult trebuie cunoscute de către specialiștii licențiați):

a. *Se vor inspecta periodic zonele identificate a fi degradate, zone cu "probleme" pentru a semnală la timp deteriorările grave;*

b. *Se va curăța mortarul din rosturi cu cea mai mare grijă posibil și numai atunci când apare ca fiind strict necesară această operațiune;*

c. *Se va elimina mortarul deteriorat din rosturi numai cu unelte potrivite, care să nu producă daune "colaterale";*

d. *Se va reumple (mata) rostul curățat cu mortar de substituție numai dacă este strict necesar și numai cu un material cât mai apropiat de cel original.*

Majoritatea intervențiilor de conservare impun materiale de conservare „gata pregătite”. De exemplu, impregnările de consolidare implică molecule mici sau particule din agentul de consolidare. Nanoștiința și nanotehnologia implică și studierea materiei de control cu o scară ultra-mică, aproape de scara atomică și moleculară, în general în jur de 100 nanometri sau chiar sub. Aplicațiile nanotehnologiei în conservare au indicat recent o enormă potențialitate pentru conservarea patrimoniului cultural. Reducerea dimensiunii particulelor este însoțită de extinderea zonei de suprafață. Datorită zonei mari de suprafață, reactivitatea se mărește și acest lucru duce la proprietăți fizico-chimice mai bune (în comparație cu materialele brute), precum rezistența, stabilitatea dispersiilor și conținut mai ridicat de material activ (mai concentrat). Porozitatea este o caracteristică fundamentală a materialelor care realizează proprietățile fizice (durabilitate, rezistență, comportament capilar: absorbția și desorbția apei, etc.) și tratabilitatea de conservare a unui material precizat. Există o variabilitate considerabilă în dimensiunea porilor; aceștia variază de la câțiva Angstrom (Å) ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$ sau $1 \text{ μm} = 10^4 \text{ Å}$) la câțiva milimetri.

Recent, cercetarea în conservare la nivel mondial se axează 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 ($1,7 \text{ g/l}$ 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 va reieși o problemă. 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. Consolidanții anorganici s-au folosit din plin în secolul al XIX-lea, fiind și acum utilizați ocazional. Principiul este de a se crea o „pastă” insolubilă care umple porii pietrei. De multe ori, consolidanții bazati pe materiale anorganice nu au avut compatibilitate chimică cu piatra de protejat, rezultând amplificarea deteriorărilor pietrei.

Consolidanții din materiale anorganice

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

Alcalo-silicații. 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 spălare, în final, a

hidroxidului de sodiu, se produceau reactii chimice, rezultând carbonat de sodiu si/sau sulfat de sodiu, ambele substante

conducând la eflorescente ale pietrei, adică la un efect defavorabil, în loc de consolidarea internă a acesteia. De asemenea, s-au constatat si alte reactii chimice nedorite (cu rezultarea de săruri solubile, precum arsenatul de sodiu sau cloritul de sodiu).

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

Hidroxizii alcalini. S-au folosit destul de mult în trecut solutiile apoase de hidroxid de calciu la consolidarea calcarelor. Solutia saturată era cunoscută sub numele de apă de var. Reactia cu dioxidul de carbon conduce la formarea pe suprafata pietrei a carbonatului de calciu, un material mai dur în comparatie cu

piatra de var. Specialistii consideră că efectul de consolidare este totusi redus, fiind necesară repetarea tratamentului pentru a-l face mai eficient. Cu toate acestea, procedeul rămâne relativ neeconomic.

Hidroxizii de strontiu si de bariu. Reactiile chimice duc tot la formarea stratului superficial de carbonati. Se pare că aceste solutii sunt mai eficiente decât cea bazată pe hidroxidul de calciu, dar specialistii apreciază că nefiind clarificată suficient problema durabilității pietrei tratate, aplicarea la structuri istorice

importante trebuie privită cu rezerve.

Alti consolidanti anorganici. S-au încercat multe solutii, printre cele mai des testate fiind stearatul de zinc si cel de aluminiu. De asemenea, s-au mai investigat solutiile de sulfat de aluminiu, acid fosforic, fosfati, acid hidrofluoric. Se apreciază că ultima substantă ar fi fost mai eficientă în procesul de consolidare.

Alcosilanii

Alcosilanii (sau alcoxilanii, după alte surse) au fost considerati de specialistii în restaurarea pietrei ca fiind cele mai bune materiale cu functie consolidantă. Penetratia lor adâncă în porii gresiilor silicioase. Alcoxilanii sunt o familie de molecule monomerice (de siliconi organici) care reactionează cu apa, formând silice sau alchilpolixilani (tetraetoxialchilsilan, triethoximetilsilan si 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 piatră are loc pe o adâncime de 20 – 25 mm, ceea ce înseamnă mult mai mult decât ce se obtinea în cazul consolidantilor anorganici. S-a mai raportat cresterea rezistentei 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-au constatat mici schimbări de colorit ale pietrelor tratate. Dar, limitarea folosirii alcoxilanilor la restaurarea pietrelor din structurile istorice o dă costul ridicat al acestor produse chimici.

Polimeri organici sintetici

Consolidantii moderni folositi la restaurarea pietrei sunt polimerii organici sintetici. Acestia sunt de două tipuri: a. *polimeri* dizolvati în solventi, care se fixează în porii pietrei după evaporarea solventilor; b. *monomeri* puri sau chiar dizolvati, care polimerizează după ocuparea porilor. Desi cei mai multi polimeri organici se pot degrada în prezenta oxigenului si a radiatiilor ultraviolete, fixarea lor sub suprafata elementelor din piatră va permite evitarea acestei nedorite modificări.

Polimerii acrilici. Din această grupă s-au utilizat mai ales metil-metacrilatul, metil-acrilatul, etil-metacrilatul si butil-metacrilatul. Toti acesti consolidanti au crescut rezistenta stratului tratat al pietrei, dar, din păcate, sunt instabili din punct de vedere al coloritului sub actiunea agentilor deja mentionati. S-a reusit eliminarea acestui inconvenient prin apelarea la polimetil-metacrilat.

Polimerii poliacrilici. Astfel de substante care pot polimeriza sunt etilmetacrilatul si metilacrilatul. S-au mai încercat combinatii acrilice si fluoro-carbonice, acrilice si esterii siliconici. Toate combinatiile s-au dizolvat în diversi solventi. Există două neajunsuri la acesti consolidanti: a. Dacă solutia este foarte diluată, există tendinta de a scoate copolimerii pe suprafata pietrei, în loc să ocupe micile goluri din masa acesteia; b. Dacă solutia este concentrată, vâscozitatea ridicată se opune penetrării solutiei în goluri.

Polimerii vinilici. S-au testat următorii polimeri vinilici, dizolvati în solvenți organici: polivinil-cloridul, 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 retenție a umezelii și sărurilor 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.

Prezentăm în cele ce urmează exemple din pleiada de stucaturi și decorațiuni de zidărie de la mai multe clădiri din Municipiul Târgoviște, clădiri ce vor face obiectul cataloagelor pe care intenționăm să le realizăm în cadrul acestui proiect



