

**Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” Iași  
Facultatea de Geografie-Geologie  
Școala Doctorală de Geoștiințe**



**NOI MATERIALE ȘI PROCEDEE MODERNE  
UTILIZATE ÎN PREZERVAREA ȘI  
RESTAURAREA PICTURILOR VECHI**

**TEZĂ DE DOCTORAT  
(Rezumat)**

**Conducători doctorat:  
Prof.univ.dr. Ion SANDU**

**Doctorand:  
Dumitru Eugen COLBU**

**Iași  
2020**

## **Mulțumiri**

Adresez respectuoase mulțumiri domnului prof.univ.dr. Ion SANDU, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul și dăruirea de care au dat dovadă în orientarea mea pe drumul către obținerea titlului de doctor în **Știința mediului**, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei.

Mulțumiri doamnilor prof.univ.dr. Mihai BRÂNZILĂ, prof.univ.dr. Ana EMANDI, prof.univ.dr. Titus Vasile VLASE și prof.univ.dr. Dumitru BULGARIU care au referențiat lucrarea pentru susținerea publică, alături de cercetător științific dr. Viorica VASILACHE, prof.univ.dr. Luminița BEJENARU și prof.univ.dr. Simona Isabela DUNCA pentru evaluarea pertinentă a referatelor și a tezei prezentate în catedră.

Mulțumesc colegilor cercetător științific dr. Viorica VASILACHE, inginer dr. Andrei Victor SANDU, pentru sprijinul acordat în realizarea unor experimente.

Mulțumesc familiei care m-a susținut cu multă răbdare pe toată perioada derulării stagiului de doctorat, având încredere în reușita mea și fiindu-mi mereu alături.

## C U P R I N S

Denumire capitol sau subcapitol	Pagina
Cuprins.....	2
Introducere.....	7
<b>PARTEA I</b>	
<b>ANALIZA CRITICĂ A STADIULUI ACTUAL AL CUNOAȘTERII ȘI SINTEZA BIBLIOGRAFICĂ. FUNDAMENTAREA TEORETICĂ A OBIECTIVELOR TEZEI DE DOCTORAT</b>	
<b>Cap. I. STRUCTURA ȘI CARACTERISTICILE MATERIALELOR COMPONENTE ALE PICTURILOR VECHI.....</b>	<b>13</b>
1.1. Tipologia și structura picturilor vechi.....	13
1.1.1. Pictura parietală antică.....	14
1.1.2. Pictura murală.....	15
1.1.3. Pictura de șevalet.....	19
1.1.4. Caracterizarea elementelor structurale la pictura de șevalet.....	22
1.1.5. Picturi în ceară/encaustică.....	36
1.2. Factori și agenți care afectează starea de conservare a picturilor vechi.....	38
1.2.1. Factori de mediu sau exogeni.....	40
1.2.1.1. Umiditatea.....	41
1.2.1.2. Temperatura.....	43
1.2.1.3. Radiațiile .....	44
1.2.1.4. Poluarea.....	45
1.2.1.5. Agenții chimici.....	47
1.2.2. Factorii biotici (agenții microbiologici).....	48
1.2.3. Factorul antropic.....	50
1.2.4. Factori endogeni.....	50
1.2.4.1. Natura și calitatea materialelor folosite la punerea în operă.....	51
1.2.4.2. Nerespectarea compatibilității între componente la punerea în operă .....	54
1.2.4.3. Nerespectarea etapelor sau fazelor de execuție a tehnologiei de punere în operă.....	56
1.2.4.4. Defecte naturale și cele induse la punerea în operă.....	57
1.3. Deteriorarea și degradarea elementelor structurale ale picturilor.....	59
1.3.1. Deteriorări și degradări ale suportului.....	60
1.3.2. Deteriorări și degradări ale stratului pictural.....	64
1.3.2.1. Cracluri dinamice și ridicări în acoperiș.....	68
1.3.2.2. Desprinderi și zone lacunare.....	69
1.3.2.3. Alveolarea, gondolarea și alte efecte tensioactive de suprafață.....	70
1.4. Degradarea materialelor picturale.....	70
1.4.1. Degradarea vernisului.....	70
1.4.2. Degradarea stratului pictural și a preparației.....	73
1.4.3. Degradarea suportului.....	74
<b>Cap. II. DEPUNERI ȘI INTERVENȚII NEADECVATE DE REPICTARE/REVERNISARE CE IMPUN OPERAȚII DE CONSOLIDARE PREVENTIVĂ ȘI CURĂȚARE.....</b>	<b>76</b>
2.1. Depuneri și efecte evolutive de suprafață rezultate sub influența factorilor și agenților exogeni.....	76
2.2. Principalii factori și agenți de deteriorare și degradare.....	80
2.3. Natura și starea fizico-structurală a depunerilor.....	83

2.4. Forme și mecanisme de deteriorare superficială care necesita intervenții urgente.....	91
2.5. Cazuistici de deteriorare a suporturilor la icoanele vechi pe lemn.....	94
2.6. Forme și mecanisme de degradare a policromiilor.....	101
2.7. Alte tipuri de efecte de suprafață rezultate din activități antropice.....	111

### **Cap. III. MATERIALE ȘI PROCEDEE DE CONSOLIDARE, CURĂȚARE, RESTAURARE ȘI REVERNISARE.....**

3.1. Consolidarea preventivă.....	118
3.2. Operații preliminare de prezervare și consolidare.....	119
3.3. Curățarea policromiilor (testul de spălare, limita de vernisări), ornamentelor/poleirilor și a ferecăturilor.....	121
3.3.1. Aspecte generale privind curățirea suprafețelor picturale.....	123
3.3.2. Principii de etică ale conservării științifice implicate în curățare.....	124
3.3.3. Materiale și dispozitive utilizate în operațiile de curățare.....	125
3.3.4. Abordarea operațiilor de curățare a picturilor.....	126
3.3.4.1. Curățarea mecanică.....	126
3.3.4.2. Curățarea umedă.....	128
3.3.4.3. Testul de curățare pentru sistemele umede.....	131
3.3.4.4. Curățarea enzimatică și cu hidrogeluri.....	133
3.3.4.5. Curățarea laser prin pirolizarea stratului de murdărie.....	134
3.4. Reintegrarea structurală (completări și consolidări suport, chituri preparate).....	136
3.5. Reintegrarea cromatică.....	139
3.5.1. Reintegrarea mimetică.....	142
3.5.1.1. Reintegrare vizibilă sau diferențiată .....	142
3.5.1.2. Ton neutru, sub-ton și reintegrare fragmentară.....	143
3.6. Revernizarea și repatinarea.....	144

### **PARTEA a II-a EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII**

#### **Cap. IV. METODE ȘI TEHNICI UTILIZATE ÎN DETERMINAREA STĂRII DE CONSERVARE ȘI ÎN EVALUAREA EFICIENȚEI OPERAȚIILOR DE CURĂȚARE A PICTURILOR VECHI.....**

4.1. Metode și tehnici utilizate în determinarea naturii materialelor și a stării lor de conservare.....	146
4.1.1. Analize microscopice pe secțiuni stratigrafice.....	149
4.1.1.1. Microscopia optică de reflexie.....	151
4.1.1.2. Microscopia optică de transmisie.....	153
4.1.1.3. Microscopia optică asistată de „staining tests”.....	154
4.1.1.4. Microscopia electronică de scanare cuplată cu spectroscopia de dispersie de raze X (SEM-EDX).....	156
4.1.2. Spectrofotometria IR, FT-IR și micro-FT-IR.....	158
4.1.2.1. Prelevarea și prelucrarea probelor.....	159
4.1.2.2. Înregistrarea spectrelor.....	159
4.1.3. Analiza spectrofotometrică în UV-VIS .....	160
4.1.4. Analiza termică în regim dinamic.....	160
4.1.5. Analiza prin gaz-cromatografie pirolitică.....	162
4.1.5.1. Gaz Cromatografia, cuplată cu Spectrometria de Masă.....	163
4.1.5.2. Tehnica gaz-cromatografică pirolitică.....	164
4.2. Analiza colorimetrică. Determinarea abaterii sau deplasării cromatice.....	167
4.2.1.1. Determinarea abaterii sau deplasării cromatice.....	168
4.2.1.2. Determinarea abaterii cromatice prin metoda colorimetriei prin reflexie.....	172

#### **Cap. V. STUDIUL EXTRACTELOR DIN LEMN DE TEC CU POTENTIAL**

<b>RIDICAT DE STOPARE A ATACULUI INSECTO-FUNGIC LA ARTEFACTE VECHE.....</b>	174
5.1. Aspecte introductive.....	174
5.2. Partea experimentală.....	177
5.3. Rezultate și discuții.....	179
<b>Cap. VI. PROCEDEEU DE PREZERVARE A PICTURILOR, ARTEFACTELOR POLICROME ȘI POLEIRILOR VECHE.....</b>	195
6.1. Aspecte teoretice privind tehologiile de tratare insecto-fungică a artefactelor vechi cu suprafețe policrome.....	195
6.2. Analiza critică a stadiului cunoașterii în domeniul din literatura științifică și cea de invenții.....	196
6.3. Compoziție și procedeu.....	198
6.3.1. Scopul și problema pe care o rezolvă invenția.....	198
6.3.2. Prezentarea scurtă a invenției aferentă revendicării principale și avantajele aplicării.....	198
6.3.3. Obținerea compoziției și descrierea aplicării procedeuului.....	199
6.3.4. Gradul de noutate al invenției.....	202
6.4. Procedeu de stopare a atacului insecto-fungic.....	203
6.4.1. Analiza critică și sinteza bibliografică a literaturii de specialitate și cea de inventică.....	204
6.4.2. Scopul și problema pe care o rezolvă invenția.....	207
6.4.3. Prezentarea scurtă a invenției aferentă revendicării principale și avantajele aplicării.....	208
6.4.4. Descrierea aplicării procedeuului.....	210
6.4.4.1. Exemplul I.....	210
6.4.4.2. Exemplul II.....	211
6.4.4.3. Monitorizarea comportării tratamentului.....	212
6.4.5. Gradul de noutate al invenției.....	212
<b>CONCLUZII GENERALE.....</b>	214
<b>Bibliografia.....</b>	233
<b>ANEXE .....</b>	266
Anexa 1.....	266
Anexa 2.....	272

**Cuvinte cheie:** deteriorări și degradări, preservare-restaurare, consolidare, insecto-fungicizare, curățare, metode și tehnici de investigare, determinarea stării de conservare, evaluarea eficienței procedeelor de curățare, studiul extractelor din lemn de tec,

## INTRODUCERE

Lucrarea de doctorat intitulată „*Noi materiale și procedee moderne utilizate în prezervarea și restaurarea picturilor vechi*” s-a elaborat pe baza datelor experimentale și a studiilor bibliografice privind intervențiile de prezervare și restaurare. În fundamentarea acestor studii a stat o analiză critică complexă, pe baza căreia s-a realizat o sinteză a literaturii de specialitate, privind stadiul actual al cercetărilor științifice din domeniul *Științei Conservării* picturilor vechi, în raport cu o serie de aspecte fundamentale din *Știința Mediului* și din *Ingineria materialelor*, implicate la punerea lor în operă. Pe parcursul acestor cercetări s-a avut în atenție raportul dintre valoarea patrimonială și dimensiune (mărime, greutate, volum etc.), alături de complexitatea structural-funcțională a bunurilor culturale artistice și istorice, privind interesul multiplu pentru picturi, care după bijuteriile de tezaur, sunt cele mai atractive artefacte.

Această lucrare are aplicabilitate în elaborarea unor protocoale preliminare privind intervențiile de prezervare și restaurare ale picturilor cu stare de conservare precară și cu mentenanța lor, alături de alte artefacte din colecții, muzee sau galerii și nu în ultimul rând, în monitorizarea comportării tratamentelor pentru o perioadă dată sau a impactului factorilor de mediu la etalare sau păstrare în depozite sau pinacoteci.

În ceea ce privește identificarea problematicelor abordate și formularea obiectivelor s-au avut în vedere rezultatele obținute pe parcursul studiilor doctorale, prin activitatea desfășurată îndeosebi în Laboratorul de Investigare Științifică a Platformei Interdisciplinare de Cercetare ARHEOINVEST, din cadrul Universității *Alexandru Ioan Cuza* din Iași.

O primă direcție de cercetare a acestei lucrări o reprezintă identificarea unor resurse naturale de actualitate, privind esențele de lemn și din alte plante, care conțin o serie de principii extractibile sau nu, cu activitate insecto-fungică și posibilități de utilizare a acestora în intervențiile de prezervare și restaurare.

O altă direcție de cercetare se referă la tehnicile și metodele moderne de investigare științifică, utilizate în monitorizarea intervențiilor de prezervare și restaurare efectuate, care au solicitat elaborarea unor protocoale preliminare de lucru, în cazul folosirii unor extracte de principii active și a unor sisteme structurale (furnire, pudrete, platbande, pene etc.) folosite în procesele de prezervare și restaurare a unor picturi vechi pe suport de lemn.

A treia direcție de cercetare o reprezintă evaluarea impactului factorilor climaterici și de mediu asupra artefactelor luate în studiu, în contextul aprofundării relației dintre mediul ambiant și bunurile de patrimoniu, ca parte integrantă din domeniul fundamental al *Științei Mediului*.

Pentru rezolvarea obiectivelor temei de cercetare s-a avut în atenție următoarele aspecte prioritare:

- identificarea, picturilor vechi, în vederea investigării lor din punct de vedere al naturii chimice a componentelor;
- redactarea de lucrări științifice în vederea comunicării la diverse simpozioane și conferințe naționale și internaționale sau pentru publicarea lor în jurnale ISI, BDI sau volume;
- realizarea de mobilități de documentare și schimburi de experiențe în centre de cercetare specifice domeniului și în diverse puncte de trecerea frontierei.

**Scopul cercetărilor** efectuate au avut în atenție noi materiale ecologice și procedee compatibile de prezervare și restaurare, prin utilizarea unor principii active din estențe de lemn cu durabilitate crescută la factorii de mediu și cei antropici, respectiv esențe care au rezistență mare la îmbătrânirea naturală, cu prezentarea principalelor resurse indigene sau de pe mapamond, cât și monitorizarea comportării tratamentelor efectuate.

**Alegerea temei** este justificată pe de o parte de starea precară de conservare a numeroase artefacte muzeale, din colecții de stat sau private, cu valoare patrimonială deosebită și elaborarea de noi soluții ecologice și compatibile de preservare - restaurare.

În acest sens, au fost vizate trei obiective principale:

- analiza critică și sinteza bibliografică a stadiului actual al cunoașterii legat de principalele cazistici ale stării de conservare a picturilor vechi și de noile materiale și procedeele inovative de preservare-restaurare;
- obținerea unor sisteme pentru extracția de principii active din plante și alte componente structurale prelucrate din lemn rezistent la atacul insecto-fungic, implicate în operațiile de preservare și restaurare a picturilor vechi pe suport de lemn;
- elaborarea de protocoale analitice și experimentale pentru evaluarea și anticiparea unor efecte a factorilor de mediu asupra picturilor vechi, prin investigații de laborator, privind comportarea intervențiilor efectuate pe suporturi picturale vechi din lemn.

**Importanța științifică și practică** a temei abordate se distinge printr-o serie de aspecte cu grad de noutate și originalitate, dintre care amintim:

- prezentarea potențialului de dezvoltare a unei noi direcții de cercetare, prin analiza riguroasă a principiilor active din diverse resurse naturale de lemn cu rezistență ridicată la atacul insecto-fungic, cu valorificarea atributelor de compatibilitate, sinergie și de non-toxicitate;
- selectarea unor procedee de extracție a principiilor active din esențe de lemn cu durabilitate ridicată la factorii de mediu și antropici;
- obținerea de dispersii apoase sau organice pe bază de principii active și de componenți structurali (furniruri, pudrete, platbande, pene etc.) din esențe de lemn durabil și implicarea lor în procesele de preservare-restaurare a picturilor vechi pe suport de lemn, cu stare de conservare precară;
- evidențierea și anticiparea impactului factorilor de mediu asupra suportului și a materialelor componente ale stratului pictural și ale sistemelor de fixare și protecție (rame, casete, șasiuri, pene etc.) cu posibilități de ameliorare în urma intervențiilor de preservare și restaurare;
- diferențierea dintre termenii “refacere” și “adăugare”, considerând “refacerea” o intervenție făcută pentru a *reîntregi/reconstitui* opera, înlocuind vechiul cu noul, într-o manieră de a nu le putea distinge (ilizibile), pe când *adăugarea* va dezvălui lipsurile în urma completării operei. Fără a schimba aspectul inițial, *adaosurile* sau *completările* se vor integra în operă pentru a conserva *mesajul* ei ca *mărturie istorică*, evidențiind totodată *evoluția* sau *stratificarea istorică* (traseele parcurse de opera de artă);
- utilizarea unui procedeu de preservare preventivă, folosind două componente active (furnir și pudră din lemn de tec) aplicate, după caz, fie în faze cu procese secvențiale graduale sau într-o singură fază, cu procese concomitente, atât furnirul, cât și pudrăta fină din lemn de tec sunt proaspăt fabricate și stabilizate hidric, primul se aplică prin placare (furniruire), utilizând adeziv polimeric de tip acrilic sau a cel de tip colagenic, cu mare capacitate de lipire pe versou și canturi, iar al doilea prin întindere cu pensonul lat în straturi subțiri, succesive sub formă de dispersie organică în lac acrilic dizolvat în diluant D209, cele două sisteme permit, după aplicare, pe lângă stoparea atacului insectofungic, stabilizarea dimensională și microconsolidarea/inobilarea superficială a suporturilor din lemn folosite la punerea în operă a artefactelor vechi.

**Tema tezei de doctorat** reprezintă o componentă actuală și atractivă a Științei și Ingineriei Mediului, respectiv a Științei și Ingineriei Materialelor, implicând cunoștințe din domenii conexe de chimie, fizică, biologie și altele, respectiv investigarea și conservarea științifică integrată a picturilor vechi de patrimoniu.

Lucrarea se extinde pe 282 pagini, cuprinzând 73 figuri, 5 tabele și 2 anexe, cu lista de lucrări publicate de autor și cromatograme.

Astfel, teza dezvoltă șase capitole importante, structurate în două părți: partea teoretică și partea originală sau experimentală.

**A. Partea teoretică** (analiza critică și sinteza stadiului actual al cunoașterii), extinsă pe trei capitole, după cum urmează:

**Capitolul I**, intitulat *Structura și caracteristicile materialelor componente ale picturilor vechi*, a avut în atenție atât prezentarea evoluției picturilor de-a lungul timpului, a structurilor realizate la punerea în operă și a materialelor componente, cu evoluția stării lor de conservare sub influența factorilor de mediu, cât și tipologia efectelor evolutive de deteriorare și degradare, clarificarea terminologiei în domeniu.

**Capitolul al II - lea**, intitulat *Depuneri și intervenții neadecvate de repictare/revernizare ce impun operații de consolidare preventivă și curățare*, este axat pe tipuri de depuneri superficiale de murdărie (neaderente, semiaderente și aderente), stropi, pete de culoare din atacul micotic sau din utilizarea neadecvată, revernizări și reintegrări structurale și cromatice efectuate neautorizat, care necesită intervenții de îndepărtare, fără a afecta integritatea estetică-artistice și mesajul autorului.

**Capitolul al III - lea**, cu titlul *Materiale și procedee de consolidare, curățare, restaurare și revernizare*, în care s-au prezentat atât materialele tradiționale și a celor noi ecologice și compatibile, cât și a procedeele de aplicare, cu impact minim asupra mediului sau a operatorului, prin implicarea unor dispozitive, procese și operații de prezervare pasivă (climatizarea, protecția și întreținerea) și instalații/instrumente de prezervare activă sau profilactică.

**B. Partea originală sau experimentală** cuprinde rezultatele proprii, obținute în urma cercetărilor de laborator asupra noilor materiale, sub formă de soluții, dispersii sau emulsii de extracte organice din esențe de lemn durabil, petrol roșu, propolis și tanin, dar și componente structurale din lemn cu rezistență ridicată la atacul insecto-fungic (furnire, pudrete, platbande, pene etc.), alături de două procedee de prezervare profilactică a suporturilor din lemn policrom, cu stare de conservare precară. Această parte este formată din trei capitole, după cum urmează:

**Capitolul al IV-lea**, cu titlul *Metode și tehnici utilizate în determinarea stării de conservare și evaluarea eficienței operațiilor de curățare și prezervare a picturilor vechi* prezintă o serie de date privind metodele moderne de investigare științifică care sunt implicate într-un protocol experimental cu multiple aplicații.

**Capitolul al V-lea**, intitulat *Studiul extractelor din lemn de tec cu potential ridicat de stopare a atacului insecto-fungic la artefacte vechi* are la bază o analiză bibliografică bine aprofundată și o serie de experimente privind utilizarea în operațiile de extracție a derivaților organici (din pudră de lemn de tec, cu vârsta de 40 de ani) cu activitate insecto-fungică. Astfel, dintr-un număr mare de solvenți preluați inițial în experimente, s-au selectat doar trei (acetonă, alcool etilic și alcool izopropilic) și amestecul acetonă-alcool izopropilic, folosind același mod de extracție, ca timp și perioade de agitare.

**Capitolul al VI-lea**, intitulat *Procedee de prezervare a picturilor, artefactelor policrome și poleirilor vechi* se referă la prezentarea a două procedee, unul de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi, iar al doilea, de stopare insecto-fungică a picturilor cu stare de conservare precară.

Lucrarea se finalizează cu o serie de **concluzii generale**, care este urmat de lista celor 400 de referințe bibliografice, din care 15 aparțin autorului: 9 lucrări în calitate de prim autor, iar una în calitate de autor corespondent și 2 cereri de brevet (Anexa 1).

O parte dintre lucrările de autor publicate au fost citate în alte lucrări științifice de 4 ori (Anexa 1).



## **Capitolul I. STRUCTURA ȘI CARACTERISTICILE MATERIALELOR COMPONENTE ALE PICTURILOR VECHI**

Deteriorările și degradările întâlnite la nivelul *stratului pictural* (pigmenți și lianți) și a celui de preparare (materiale de umplură și lianți) sunt similare. Le putem întâlni sub formă de: cracluri profunde sau la nivel de strat, alveolare totală sau la nivel de strat, ridicări în acoperiș de obicei a ambelor structuri, fragilizare, ancrasare, cornifiere, abaterea sau modificarea cromatică etc. Decolorările și virările cromatice ale peliculei picturale au la bază procese de natură chimică sau microbiologică sub acțiunea poluării, a ploilor acide, a radiațiilor solare sau a micetilor. Când se ia în discuție deteriorarea și *modificările cromatice* (pelicula sau stratul de culoare) sunt analizate formele celor două efecte separat la nivelul pigmentilor și a liantului sau ca sistem sumativ.

Adeziunea la *suport* și cea dintre *preparație* și *pelicula policromă* reprezintă o caracteristică foarte des implicată în deteriorarea stratului pictural, mai ales în procesele de clivaj, alveolare, ridicări în acoperiș sau în formă de cupă etc. Variațiile mari ale temperaturii și umidității mediului ambiant duc la ridicarea marginilor stratului pictural fisurat, concretizate în desprinderi în acoperiș (aderența grundului la suport este slabă) și cracluri în formă de cupă (aderența grundului la suport este puternică). Umiditatea crescută, provoacă *eflorescențe* cu efecte complexe cauzate de prezența exudatelor și de migrarea acestora.

Încă din vechime *verniserile* s-au utilizat ca factor estetic ce oferă transparență și profunzime lucrării dar și ca strat protector al picturii. Prin acțiunea factorilor de mediu, dar și procesului natural de îmbătrânire, de multe ori, aceste proprietăți se diminuează sau se modifică după aplicare.

Cunoașterea mecanismului de producere a deteriorărilor și degradărilor permite selectarea unor sisteme și tehnologii de stopare sau de diminuare a efectului acestora asupra picturii.

## **Capitolul II. DEPUNERI ȘI INTERVENȚII NEADECVATE DE REPICTARE REVERNISARE CE IMPUN OPERAȚII DE CONSOLIDARE PREVENTIVĂ ȘI CURĂȚARE**

Picturile vechi de patrimoniu, realizate pe diverse suporturi au în structura lor materiale cu rezistență diferită; deși unele au o durată de viață mai lungă, iar altele mai scurtă, toate sunt supuse în timp *deteriorării* și *degradării*; prima afectează *starea fizică* și *funcțională a unei picturi*, iar a doua afectează *natura chimică a materialelor componente*.

*Depunerile* au forme de manifestare foarte diverse și sunt studiate pe baza efectelor produse asupra picturilor. Unii autori și specialiștii în domeniul restaurării *clasifică depunerile în trei grupe: neaderente, semiaderente și aderente*, ultimele au la bază interacții chimice (monolitizare, ancrasare, cornifiere, vezicație etc.), care fac parte din grupul degradărilor [Sandu et al, 2000 și 2001; Sandu et al, 2004 și 2005; Sandu et al, 2006]. În schimb, *lacunele* sau lipsa de material, care au cauze foarte diferite (manipulare, transport, depozitare și etalare incorect rezolvate, cracluri și alveolări dinamice desprinse, disoluții prin atac micotic, eroziuni prin frecare sau abraziune, rosături etc.).

## **Capitolul III. MATERIALE ȘI PROCEDEE DE CONSOLIDARE, CURĂȚARE, RESTAURARE ȘI REVERNISARE**

Stabilirea soluțiilor optime care să corespundă tuturor cerințelor, normelor și principiilor unanim acceptate și respectate cu strictețe, implică cunoștințe profesionale aprofundate, de ordin științific, tehnic, estetic-artistic, tehnologic, care să permită o abordare interdisciplinară și transdisciplinară în desfășurarea activităților specifice obligatorii:

- *investigarea științifică* (autentificare, evaluare patrimonială, stabilirea stării de conservare, studii de compatibilitate a noilor materiale cu tehnica tradițională, monitorizarea comportării intervențiilor de prezervare-restaurare, monitorizarea permanentă a evoluției stării de

conservare, evaluarea parametrilor de microclimat și stabilirea condițiilor optime de păstrare/etalare);

- *prezervarea pasivă* sau preventivă (climatizarea, întreținerea și protecția);
- *prezervarea activă* sau profilactică (tratamentele de stopare a efectelor evolutive prin insectofungicizare, hidrofobizare, ignifugare, stabilizare dimensională etc.);
- *restaurarea* (consolidare și stabilizare a deteriorărilor dinamice, reintegrare structurală prin completare, chituire, lipire etc., reintegrare cromatică a zonelor lacunare a policromiei sau a poleirilor și restabilirea ambientală și încadrarea culturală);
- *etalarea* în galerii, muzee și colecții de stat și private (particulare) sau păstrarea în depozite, pinacoteci etc.

Pentru realizarea obiectivelor privind *prezervarea* și *restaurarea* picturilor vechi, conservatorii utilizează atât materiale și procedee tradiționale, cât și noi materiale și procedee ecologice, non invazive sau cu impact minim. În acest sens, este absolut necesară stabilirea unor corelații între cazuistica stării de conservare și natura intervențiilor, cu participarea tuturor specialiștilor legați profesional de opera respectivă, prin realizarea unui protocol optim de intervenție.

## **PARTEA a II-a EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII**

### **Capitolul IV. METODE ȘI TEHNICI UTILIZATE ÎN DETERMINAREA STĂRII DE CONSERVARE ȘI ÎN EVALUAREA EFICIENȚEI OPERAȚIILOR DE CURĂȚARE SI PREZERVARE A PICTURILOR VECHI**

Intervențiile de prezervare și restaurare a artefactele de patrimoniu cu policromie și poleiri (icoane, ancadramente ornamentale, sculpturi etc.) impun o abordare interdisciplinară în cadrul unui prim protocol experimental pentru selectarea metodelor și tehnicilor de investigare științifică, în vederea identificării materialelor picturale și determinării stării lor de conservare, necesare pentru elaborarea protocoalelor ulterioare de intervenție din toate cele șapte etape sau faze de execuție: consolidarea și tratamentul insecto-fungic preventiv, consolidarea definitivă, curățarea și devernizarea zonală sau totală (dacă este cazul), reintegrarea structurală prin completări, chitui, plombări, lipiri etc., urmată de reintegrarea cromatică și poleirile, prezervarea definitivă și revernizarea, iar după caz repatinarea.

Astfel, în intervențiile de prezervare și restaurare a suprafețelor policrome și a poleirilor de la icoane, sculpturi, ancadramente ornamentale etc., se impune selectarea unor metode moderne și a tehnicilor de investigare științifică în sistem de coasistare și de coroborare între acestea, pentru a obține o serie de date și informații cu utilizare multiplă (autentificare, stabilirea stării de conservare, selectarea materialelor și procedeele compatibile de aplicare, evaluarea comportării intervențiilor de prezervare-restaurare și evaluarea comportării în timp a stării de conservare etc.).

*La picturile vechi, pe suport de lemn, pentru determinarea stării de conservare, se urmărește: evaluarea gradului de deteriorare/degradare a diverselor materiale constitutive, stabilizarea modificărilor structurale dinamice (cracluri în acoperiș, fisuri la nivelul interfețelor cu desprinderi vizibile sau oarbe, alveolări sparte etc.), verificarea stabilității culorilor (ca nuanță și material), identificarea produșilor de transformare a componentelor originali etc. [Appolonia și Volpin, 2001; Colbu et al, 2015; Sandu et al, 2015].*

Modificările suferite în timp de materialele picturale, prin *alterări profunde*, sunt adesea determinate de transformările chimice ireversibile ale componentelor structurali (vernisi, pigmenți, lianți, materiale de umplură, suport); acestea pot fi identificate prin stereomicroscopie de suprafață și microscopie optică (MO) prin transmisie (pe straturi subțiri) sau prin reflexie (pe straturi groase), ultima folosind metoda „cross-sections”. Pentru identificarea materialelor picturale se utilizează adesea cuplarea acestei metode cu testele de culoare (staining test). Pentru determinarea compoziției chimice și a disponibilității materialelor

picturale se folosesc tot mai mult o serie de metode performante, competitive și cu grad ridicat de rezoluție, cu ajutorul unor tehnici instrumentale: microscopia electronică de scanare sau baleiaj, cuplată cu spectrometria de raze X (SEM-EDX), spectroscopia FT-IR (micro- sau ATR) și gaz-cromatografia, cu sau fără sililare.

În practica curentă, o *metodologie de analiză*, bazată pe aplicarea unor *tehnici fără prelevare de probe* (direct pe artifact) sau a celor *microdestructive, dar neinvazive* (fără evoluție), cu *prelevare de probe foarte mici*, se realizează după o riguroasă și atentă analiză a artefactului prin observații vizuale cu instrumente de mărit [Appolonia și Volpin, 2001; Aldrovandi și Picollo, 2001; Colbu et al, 2015; Sandu et al, 2015; Colbu et al, 2016].

Acest mod de abordare în analiză, folosind observarea directă cu instrumente de mărit, permite stabilirea zonelor cu structuri caracteristice, și repartizarea cazuisticii pe cele două grupe de tehnici, direct pe artifact (nedestructiv) și respectiv cele cu prelevare.

Dintre metodele de analiză nedestructivă, amintim [Colbu et al, 2015; Sandu et al, 2015; Colbu et al, 2016]:

- Micro și macrofotografie,
- reflectografia în vizibil, UV sau IR;
- fluorescența de raze X;
- colorimetria de reflexie CIEL\*a\*b\*;
- micro-profilometria 3D;
- radiografia cu raze X sau gama.

Pentru picturile vechi, cele mai utilizate metode și tehnici de analiză cu prelevare de probe sunt:

- microscopia optică (MO), prin transmisie și reflexivă, cu colorări chimice (reacții histochemice) direct pe suprafețe sau în secțiuni stratigrafice (cross-sections/staining test) ale microprobelor;

- microscopia electronică de baleiaj (SEM) și cea de transmisie (TEM), având micro-sonde cu dispersia energiei de raze X (EDX);

- spectrofotometria în vizibil și ultraviolet;
- spectroscopia IR, FT-IR, ATR-FTIR sau micro-FTIR;
- derivatografia termică (analiza termică în regim dinamic);
- gaz-cromatografia și cromatografia în coloană sau lichidă.

Punerea în aplicare a tehnicilor menționate se realizează, după cum s-a spus, pe baza unui protocol analitic, bine elaborat în funcție de valoarea, vechimea și starea de conservare a artefactului. Acesta urmărește atât selectarea unor metode moderne de analiză prin implicarea sistemelor de coasistare și coroborare între diferite tehnici disciplinare, cât și stabilirea zonelor de analiză și delimitarea perimetrelor, prelevarea și prelucrarea probelor, alegerea operațiilor, a etapelor specifice tehnicii stratigrafice pe secțiuni („cross-sections/staining test”) sau a micro-FTIR.

## **Capitolul V. STUDIUL EXTRACTELOR DIN LEMN DE TEC CU POTENTIAL RIDICAT DE STOPARE A ATACULUI INSECTO-FUNGIC LA ARTEFACTE VECHI**

### **5.1. Aspecte introductive**

Se cunoaște faptul că, speciile de lemn care au o durabilitate naturală scăzută, la punerea în operă sau ulterior, necesită tratamente de preservare pentru a le îmbunătăți performanțele ca material și durata de viață în diferitele lor utilizări. Cele mai implicate procedee de tratare folosesc, în funcție de specie, vârsta arborelui, vechimea lemnului, complexitatea structural-ornamentală, mărimea artefactului și starea sa de conservare, diverse sisteme ecologice de preservare pe bază de principii active insecto-fungice, sub formă de soluții sau microdispersii apoase, alcoolice sau de alți solvenți organici. În aplicarea acestora se utilizează procedeele prin imersie, pensulare sau spray și tehnologiile sub vid sau sub

presiune, care permit o protecție ridicată împotriva atacului insecto-fungic [Sandu, 2008; Lebow, 2010; Bolin și Smith, 2011; Colbu et al, 2015; Sandu et al, 2015; Colbu et al, 2016; Colbu et al, 2017a și b; Colbu et al, 2018].

În acest capitol se prezintă evaluarea capacității de preluare a principiilor active din lemn de tec în procesele de extracție în diverși solvenți, cu determinarea ratei de extracție și a naturii componentelor principali cu potențial efect insecto-fungic.

## 5.2. Partea experimentală

În studiu s-au luat plăci subțiri de furnir de lemn de tec (*Tectona grandis* Lf), fără defecte anatomice (cioturi, torsade etc.), cu vârstă de 40 de ani, din care, prin divizare mecanică, s-a obținut o pudră, care după cântărire, s-a dispersat într-o serie prestabilită de solvenți, în care s-au extras componentele active sub formă de amestec organic.

Astfel, în procesul de extracție s-au folosit solvenți organici, din grupul p.a. (pur pentru analiză), și anume: alcool etilic (96%), alcool izopropilic (99,7%), acetonă (99%) și amestecul acetonă-izopropanol în raport volumetric de 60/40.

În experiment s-a luat, într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat, câte un volum de 50,0 mL din fiecare dintre cei trei solvenți și amestecul de acetonă și alcoolul izopropilic, în care s-a dispersat 10 g pudră de tec, sub agitare din oră în oră, timp de 60 secunde, pe o perioadă de 10 ore. După care dispersia s-a decantat timp de 14 ore și s-a filtrat. Din fiecare filtrat s-a luat 1 mL și s-a evaporat solventul pe o sticlă de ceas, care în prealabil a fost cântărită ( $m_g$ ). S-a cântărit sticla de ceas cu filtratul ( $m_{g+f}$ ), iar după evaporarea solventului sticla de ceas cu extractul ( $m_{g+e}$ ). Din aceste date s-a determinat concentrația extractului organic, conform relației [Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood; 2001]:

$$c(\%) = 100(m_{g+e} - m_g)/(m_{g+f} - m_g)$$

Probele de extract au fost analizate prin tehnica microscopiei electronice de scanare, cuplată cu difracția de raze X (SEM-EDX) și prin cromatografia lichidă, cuplată cu spectrometria de masă (GC + MS).

Cu ajutorul microscopiei electronice de scanare s-au obținut microfotografii privind morfologia secțiunii longitudinale și a celei radiale a lemnului de tec folosit pentru obținerea pudreței și a extractelor, iar din spectrele EDX s-a evaluat compoziția elementală în procente de masă a principalilor componenți chimici.

În acest scop, s-a utilizat un microscop electronic cu scanare (SEM), model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania. Analiza probelor s-a realizat la mărire de 200...2500X, cu o tensiune de accelerare de 30 kV, iar presiunea de lucru a fost mai mică de  $1 \times 10^{-2}$  Pa. Imaginea obținută a fost constituită de electronii secundari (SE) și cei retrodifuzati (BSE).

Analiza derivaților chimici din extracte a fost efectuată prin tehnica GC (Gaz Chromatography, Agilent 6890 N, Technologies Inc., California, SUA), cuplată cu un SM (Spectrometru de masă Agilent 5975). Condițiile de lucru au fost diferențiate pe dispozitive implicate în cromatografie și anume: *cuptorul* care furnizează o temperatură de pornire de 50°C, care este apoi ridicată inițial la 150°C, cu o viteză de 15°C/min, ca în final, cu aceeași viteză, să ajungă la 320°C, unde s-a păstrat timp de 15 min; *coloana HP-5MS* de dimensiuni 30 mm×0,25 mm×0,25 μm, cu un debit de 1,0 mL/min; iar *injectarea probei* s-a făcut fără splitare (tot volumul de probă odată), la temperatura de 270°C. Pentru spectrometria de masă s-a folosit o *sursă de ionizare EI* (ionizare electronică) cu energie de bombardare electronică de 70 eV, având temperatura sursei ionice de 230°C și temperatura liniei de transfer de 280°C. Compușii au fost identificați prin compararea spectrelor MS (spectrometrie de masă) cu biblioteca Institutului Național de Standarde și Tehnologie (NIST) [National Institute of Standards and Technology, 2018] (<http://webbook.nist.gov/chemistry>, Maryland, SUA) cu timpul de retenție și indicii.

În acest experiment, pentru cele trei componente ale tehnicii GC, s-au folosit următorii parametri:

- *Cuptorul* – care a pornit de la o temperatură inițială de 50°C și a atins o temperatură maximă de 320°C, într-un timp total de 44,92 minute;
- *Seringa* pentru injectarea probei, fără splitare (se injectează toată proba o dată, și nu pe fracțiuni, pentru a obține o concentrație mai mare și o selecție mai bună a substanțelor componente), la o temperatură inițială de 270°C, presiunea de 7.12 psi, cu debitul variind, în timp de 2 min, de la 20.0 mL/min până la 24.1 mL/min;
- *Coloana* – separarea produșilor s-a făcut utilizând gazul purtător heliu cu un debit de 1mL/min.

Detecția s-a realizat cu ajutorul unui sistem de achiziție, informațiile fiind prelucrate pe baza unei librării de date S975 Agilent, făcut în modul scan, unitatea de masă fiind de la 30.0 la 550.0.

### 5.3. Rezultate și discuții

În tabelul 5.1 se poate observa că amestecul acetona-izopropanol are capacitatea de extracție cea mai mare, urmată de acetonă, alcoolul etilic și izopropanolul. Acest rezultat a fost de așteptat, conform datelor din literatură, acetona extrage mai bine decât alcoolul etilic [Deng, 2006], iar dintre alcooli, izopropanolul este miscibil în apă și solvenți nepolari, fără a lăsa urme la evaporare, în comparație cu alți solvenți fiind cel mai recomandat pentru a fi utilizat în protocoale de extracție [Yaws, 1999; Reeve et al, 2006; Burlageet al, 2006]. Pentru elaborarea unui studiu simplu de identificare a principalilor derivați organici din lemnul de tec, răspunzători de marea rezistentă a acestuia împotriva atacului insecto-fungic, s-a recurs inițial la o gamă mai mare de solvenți, din cele două grupe (protolitice și neprotolitice), din care, după o serie de teste preliminare privind eficiența în extracție, s-au selectat doar trei solvenți (etanol, izopropanol și acetonă), alături de amestecul acetona-izopropanol, care au fost utilizați în procesele de extracție selectivă a componentelor organici cu activitate insecto-fungică din lemnul de tec.

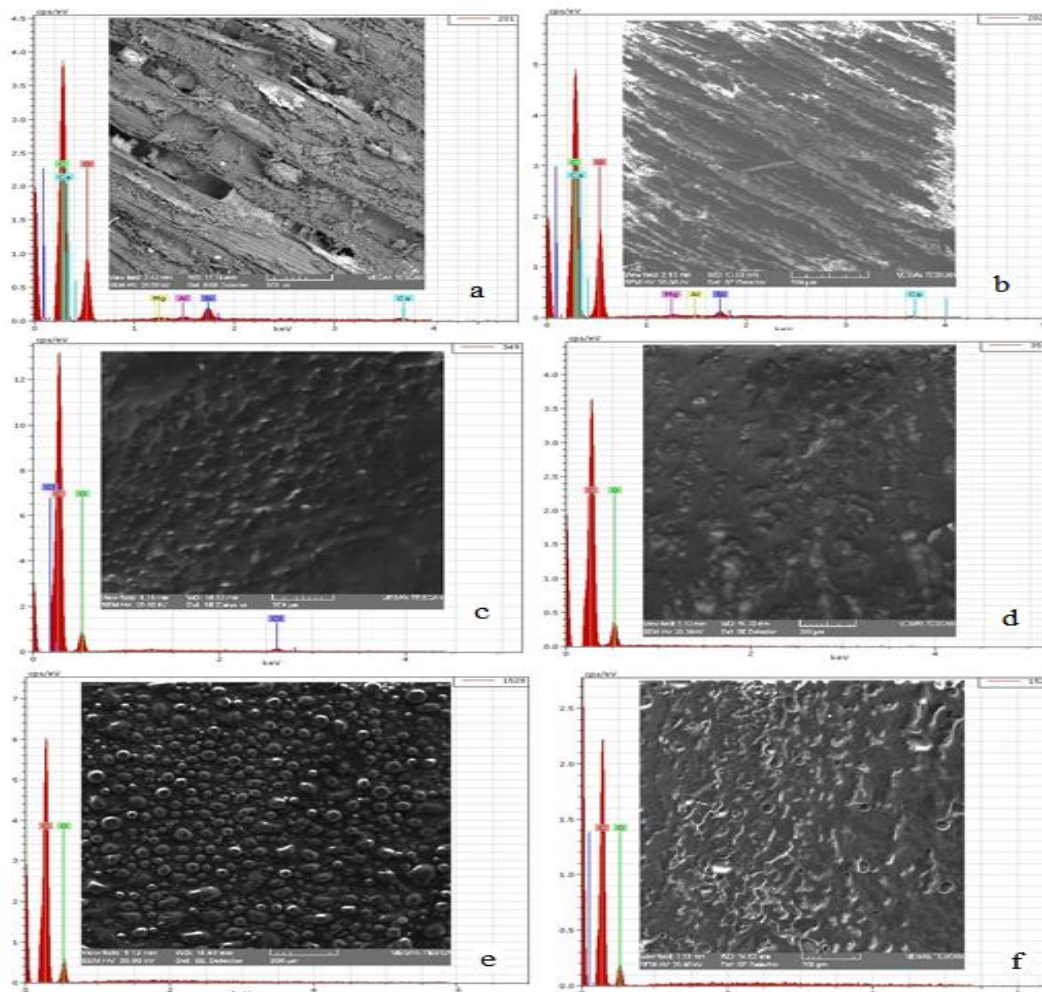
**Tabelul 5.1.** Concentrația extractelor din lemnul de tec în solvenții selectați

Nr. probei	Solventul	Concentrația (%)
S1	Alcool izopropilic	0.4435
S2	Alcool etilic	0.8888
S3	<b>Acetona</b>	<b>0.9393</b>
S4	<b>Amestec volumetric acetona 60% si isopropanol 40%</b>	<b>0,9634</b>

Prin tehnica SEM-EDX, mai întâi au fost analizate cele două secțiuni: radială și longitudinală, ale lemnului de tec din care s-a obținut pudreta, folosind zone reprezentative structural, pentru care s-au efectuat microfotografiile SEM, încorporate în spectrul EDX (Fig. 5.1a și b). Apoi s-au analizat peliculele de extract evaporat din cele patru soluții organice (Fig. 5.1c-f). Analiza SEM-EDX a permis evaluarea texturii, morfologiei și distribuției componentelor anatomo-structurale ai fibrelor lemnoase în cele două secțiuni, alături de uniformitatea și morfologia amestecului de produși din extractele evaporate. Pe baza spectrelor EDX, în Tabelul 5.2 se prezintă compoziția elementală a lemnului de tec, în cele două secțiuni, și a celor patru extracte organice.

De remarcat că, în secțiune radială, microfotografia permite o redare detaliată a componentelor anatomo-structurale, cu dispunerea paralelă a fibrelor și a canalelor rezinifere sau a celor gumifiere, alături de celulele de rezervă parenchimatice cu pereții îngroșați și lignificați, pe când în secțiune longitudinală sunt vizibile doar aranjamente orientate din fibrele de celuloză, cu defectele lor.

În schimb, peliculele de produși organici obținute prin evapoarea extractelor, se prezintă sub forma unor rășini lucioase, slab colorate în galben-marونیu, cu dispunere uniformă a unor componenți solidificați diferențiat la evaporarea solventului, sub formă de glomerule și microalveole, unele fiind sparte.



**Fig. 5.1.** Imagini SEM pentru probele luate în analiză:

- a. lemn de tec - secțiune radială; b. lemn de tec - secțiune longitudinală;  
c. extract în alcool etilic; d. extract în alcool izopropilic;  
e. extract în acetonă; f. extract în amestec acetonă 60% și alcool izopropilic 40%

**Tabelul 2.** Compoziția elementală a lemnului de tec și a extractelor celor patru soluții

Proba	Compoziția elementală, procente gravimetrice (%)							
	C	O	Si	Al	Ca	Mg	Na	Cl
<b>Teck R</b>	49.6864	48.0086	1.2227	0.2451	0.3992	0.2657	-	0.1723
<b>Teck L</b>	45.3642	52.8382	0.6158	0.0636	0.6391	0.2686	-	0.2105
<b>S1</b>	63.9852	36.0148	-	-	-	-	-	-
<b>S2</b>	64.3797	34.8584	-	-	-	-	-	0.7620
<b>S3</b>	65.0967	34.9033	-	-	-	-	-	-
<b>S4</b>	66.0332	33.9668	-	-	-	-	-	-

Din tabelul 5.2 se poate observa că compoziția elementală în procente gravimetrice (%) diferă în cele două secțiuni pentru toate elementele identificate, exceptând magneziul care prezintă concentrațiile aproximativ egale și clorul care apare în ambele secțiuni. În cele două secțiuni (R) și (L) apare o inversiune la carbon și oxigen, respectiv o diminuare de cca

doua ori pentru siliciu și de patru ori pentru aluminiu, cu inversare din nou la calciu de cca doua ori. Acestea sunt puse pe seama distribuției diferite pe suprafața analizată a componentilor chimici.

Cele patru extracte organice au fost analizate prin GC-MS (Figurile 5.2-5.23), când s-a constatat că din seria mare de compuși prezenți în lemnul de tec, sub formă de rășini, glucide/polizaharide, acizii grași, ester, fenoli, terpene, uleiuri și taninuri, au avut o capacitate de extracție selectivă, alcoolul etilic și acetona au extras un număr mare de derivați, dar eficiența cea mai ridicată a avut-o acetona și amestecul acetonă-alcool izopropilic.

Numărul de derivați organici, identificați prin GC-MS, din extractele obținute cu ajutorul celor patru sisteme de solvenți, descresc în ordinea: acetonă (opt derivați), alcool etilic (opt derivați), amestecul acetonă-izopropanol (patru derivați) și izopropanolul (doi derivați). Numărul mic de derivați organici identificat în izopropanol a fost lucru neașteptat, deoarece, conform literaturii [Wang et al, 2016; Wittcoff și Green, 2003; Yatagai et al, 2002; Yaws, 1999] acesta este un solvent cu o bună capacitate de emolier și spălare și care nu lasă urme la evaporare, dar care a mărit eficiența extracției în amestecul cu acetona.

Dintre cei opt derivați extrași în acetonă (Tabelul 5.3 și Fig. 5.2-5.10), trei se regăsesc și în extractul în alcool etilic (Tabelul 5.4 și Figurile 5.11-5.18), patru în amestecul de acetonă și alcool izopropilic (Tabelul 5.5 Fig. 5.19-5.22), care a avut eficiența cea mai ridicată de extracție și un singur derivat organic și anume 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- (Fig. 5.23) extras în izopropanol, pe care îl regăsim în toate extractele, alături de un altul (2H-Naphtho[2,3-b]pyran-5,10-dione, 2,2-dimethyl-) identificat și în extractul de alcool etilic.

În tabelul 5.3 sunt cei opt derivați organici extrași din lemnul de tec în acetonă, identificați prin GC-MS, conform spectrelor de masă din figurile 5.2-5.10.

**Tabelul 5.3.** Derivații organici identificați prin GC-MS, extrași în acetonă

Nr.	Derivatul organic	Minutul	Spectrul
1	Phthalic anhydride-	7.761	Fig. 5.2
2	1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha.,4a.beta.,7alpha.,7a)]	8.776	Fig. 5.3
3	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-	8.900	Fig. 5.4
4	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha)	9.102	Fig. 5.5
5	.alpha.-Calacorene	9.518	Fig. 5.6
6	.alpha.-Cadinol	10.669	Fig. 5.7
7	9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	15.708	Fig. 5.8
8	2-(Hydroxymethyl)anthraquinone-	19.679	Fig. 5.9

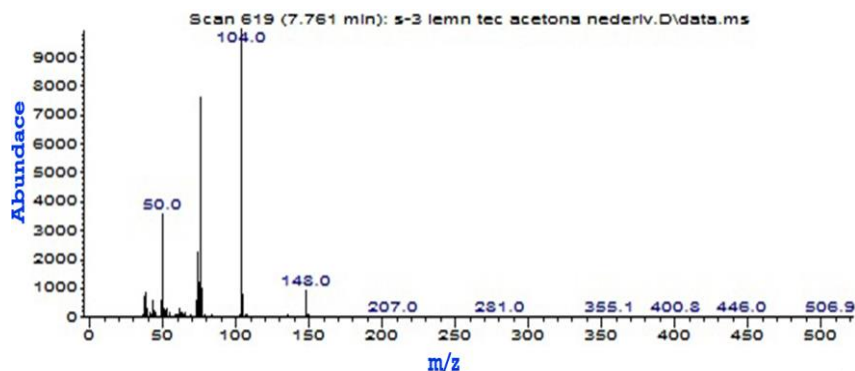


Fig. 5.2. Spectrul de masă al Anhidridei ftalice identificată din extractul lemnului de tec în acetonă



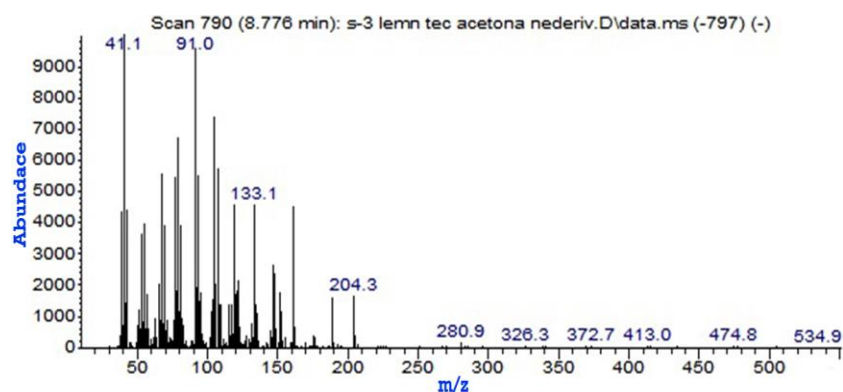


Fig. 5.3. Spectrul de masă al 1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha.,4a.beta.,7.alpha.,7a)] identificată din extractul lemnului de tec în acetona

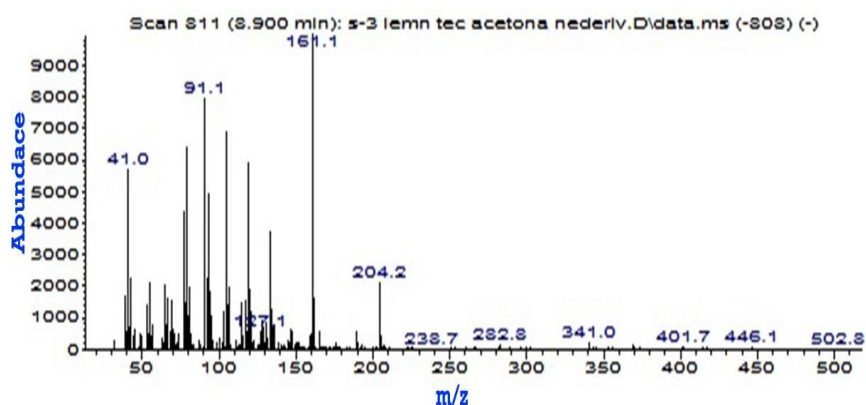


Fig. 5.4. Spectrul de masă al Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)- identificată din extractul lemnului de tec în acetona

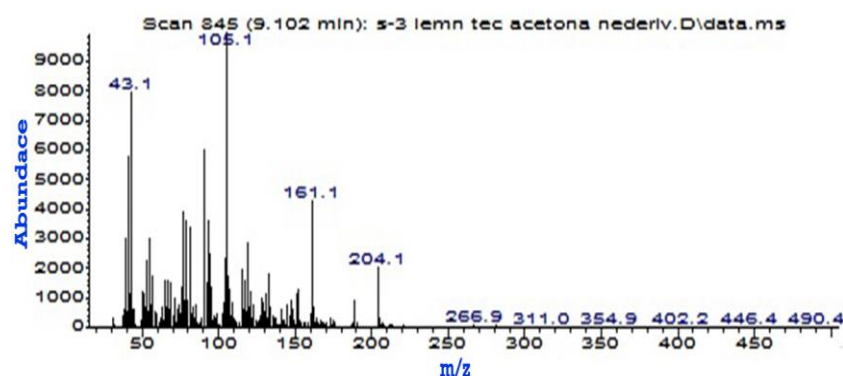


Fig. 5.5. Spectrul de masă al Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)- (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha) identificată din extractul lemnului de tec în acetona

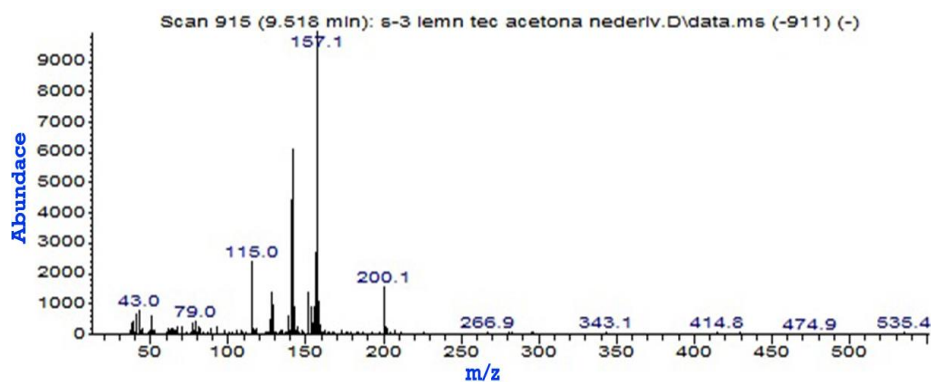


Fig. 5.6. Spectrul de masă al .alpha.-Calacorene identificată din extractul lemnului de tec în acetona



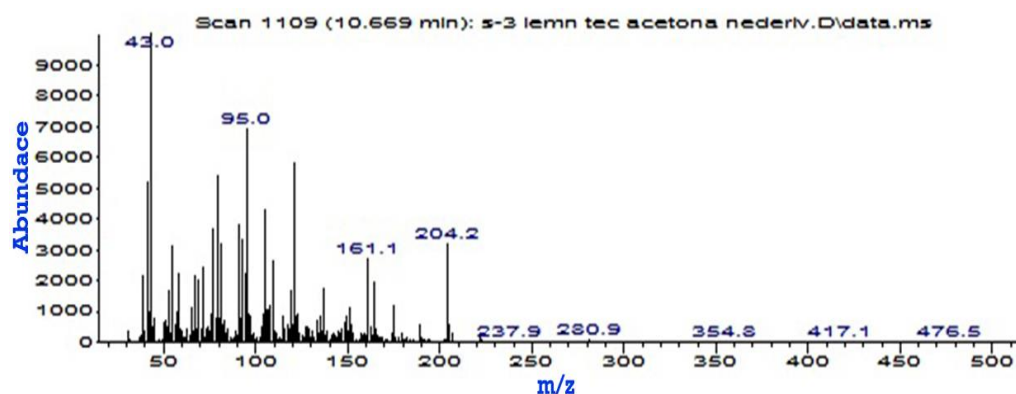


Fig. 5.7. Spectrul de masă al .alpha.-Cadinol identificată din extractul lemnului de tec în acetona

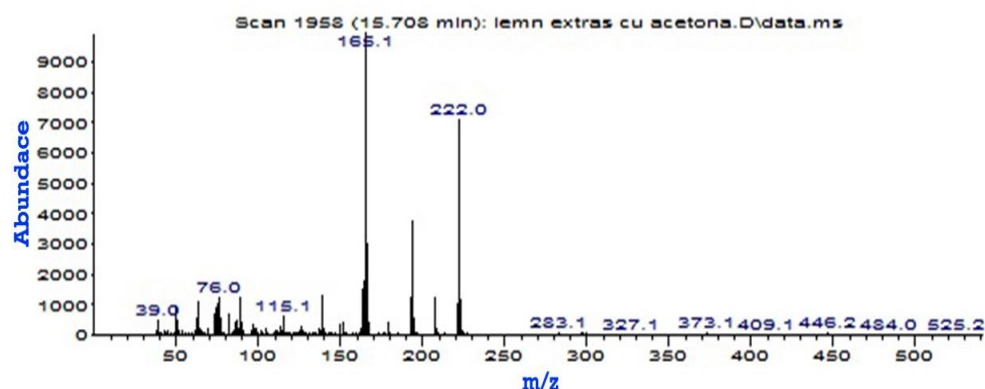


Fig. 5.8. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- identificată din extractul lemnului de tec în acetona

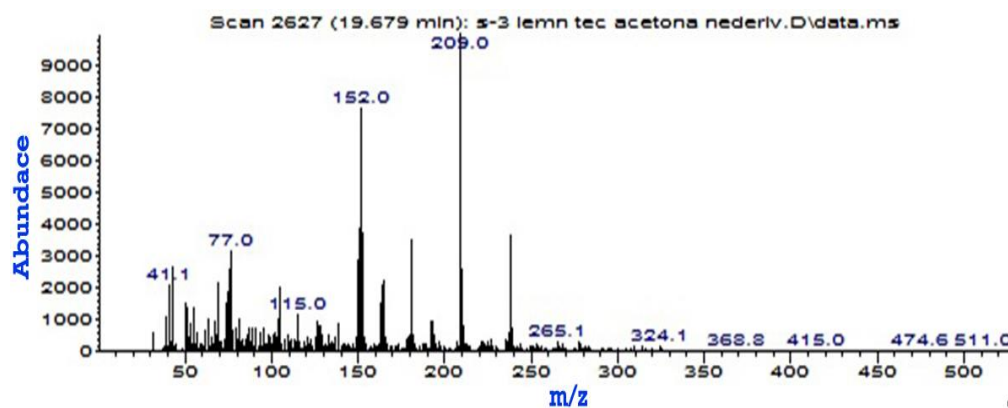


Fig. 5.9. Spectrul de masă al 2-(Hidroxymethyl)antraquinone- identificată din extractul lemnului de tec în acetona

În Tabelul 5.4 se prezintă cei opt derivați organici din lemn de tec, extrași în alcool etilic, identificați conform spectrului de masă din figura 5.10-5.17. Trei dintre aceștia s-au regăsit și la acetona (Anhidrida ftalică, 9,10-Anthracenedione,2-methyl- și 2-(Hidroxymethyl)antraquinone-), dar la minute ceva mai scăzute: 7.761, 15.708 și 19.769.

**Tabelul 5.4.** Derivați organici din lemnul de tec identificați prin GC-MS, extrași în alcool etilic

Nr.	Derivatul organic	Minutul	Spectrul
1	Anhidrida ftalică	9.208	Fig. 5.10
2	Vanillin	10.034	Fig. 5.11
3	2H-Naphtho [2,3-b]pyran-5,10-dione, 2,2-methyl-	17.176	Fig. 5.12
4	[1,1'-Biphenyl]-2-ol, 5-(1,1-dimethylethyl)-	17.331	Fig. 5.13
5	9,10-Anthracenedione, 1-methyl -	17.981	Fig. 5.14

6	9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	18.175	Fig. 5.15
7	2-(Hidroxymethyl)antraquinone-	21.740	Fig. 5.16
8	Butyl(2-chlorocyclohexyl) methyl phthalate	28.817	Fig. 5.17

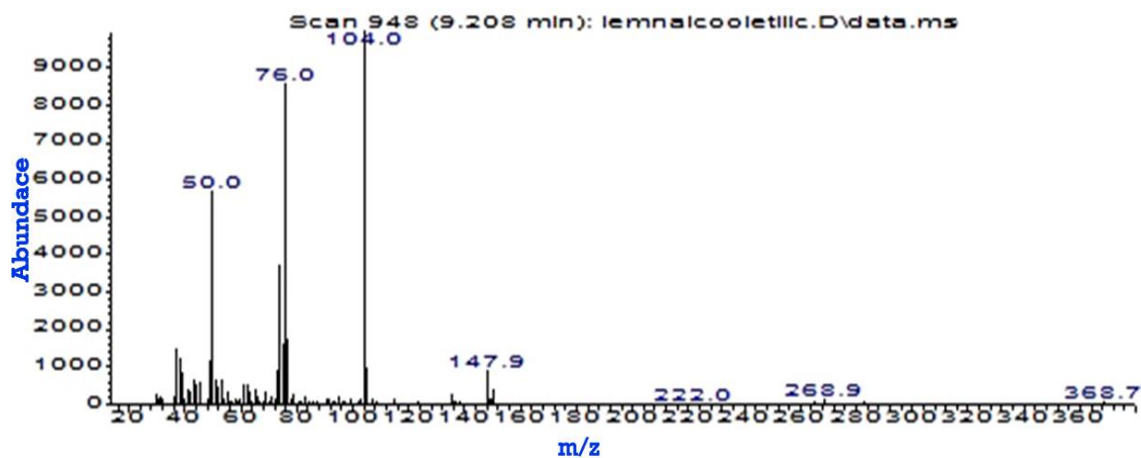


Fig. 5.10. Spectrul de masă al Anhidridei italice identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

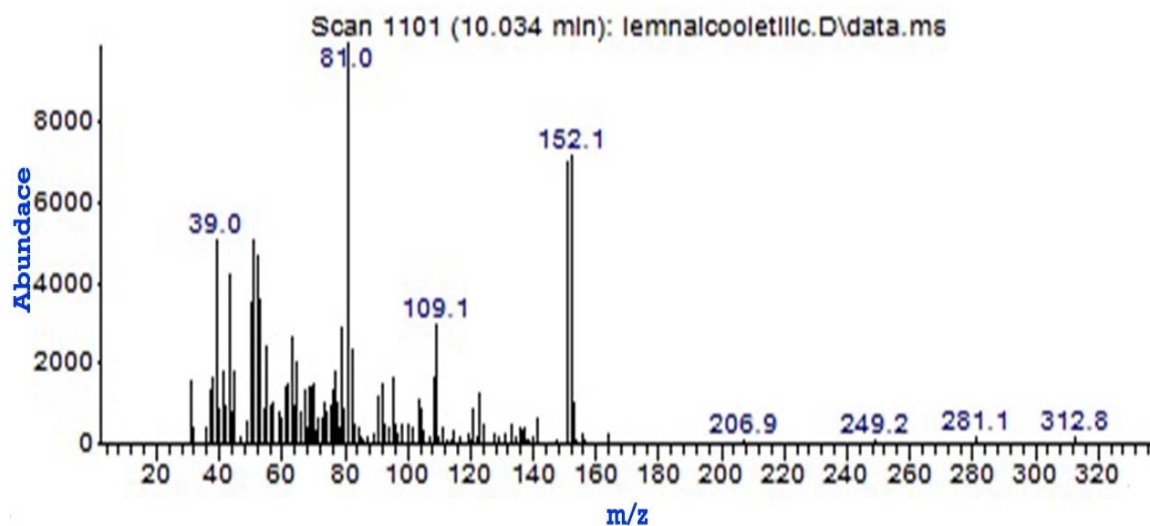


Fig. 5.11. Spectrul de masă al Vanillin identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

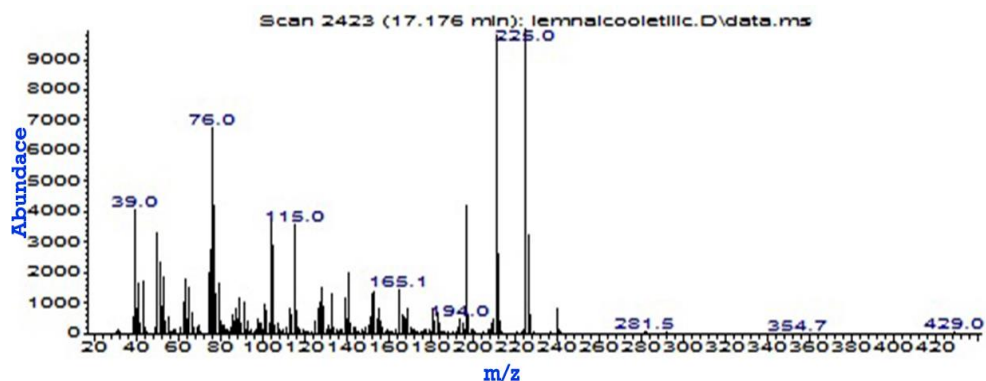


Fig. 5.12. Spectrul de masă al 2H-Naphtho [2,3-b]pyran-5,10-dione, 2,2-methyl- identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

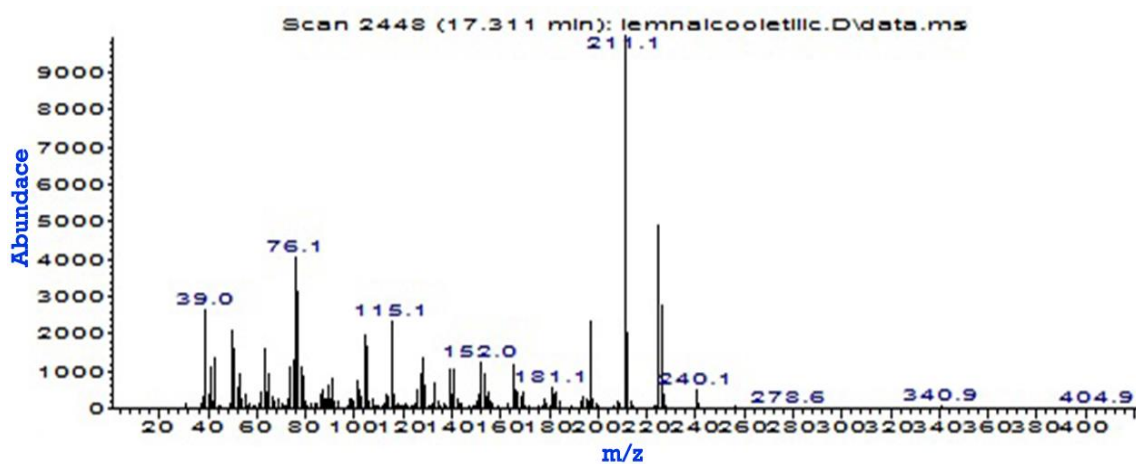


Fig. 5.13. Spectrul de masă al [1,1'-Biphenyl]-2-ol, 5-(1,1-dimethylethyl)- identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

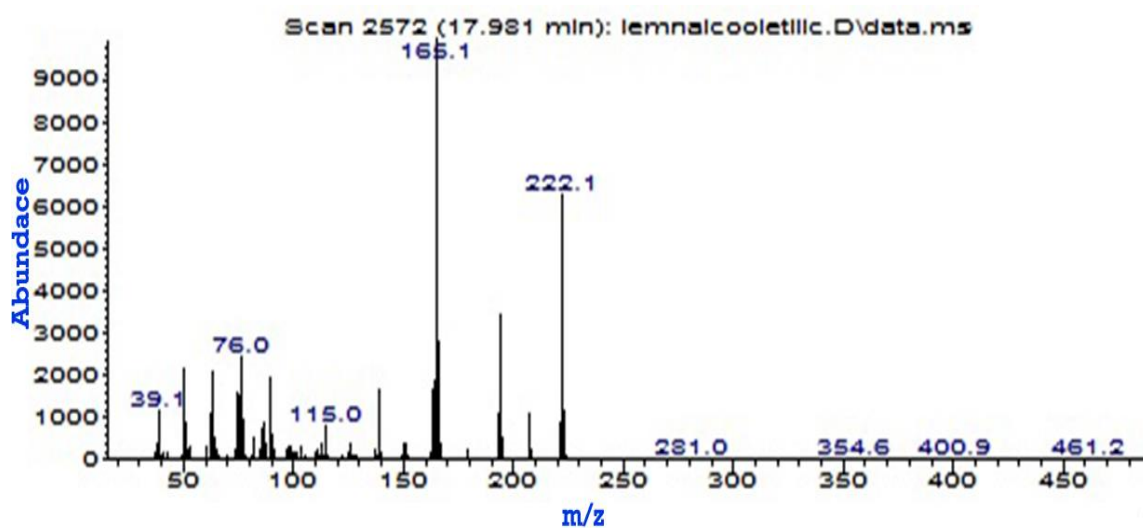


Fig. 5.14. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 1-methyl- identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

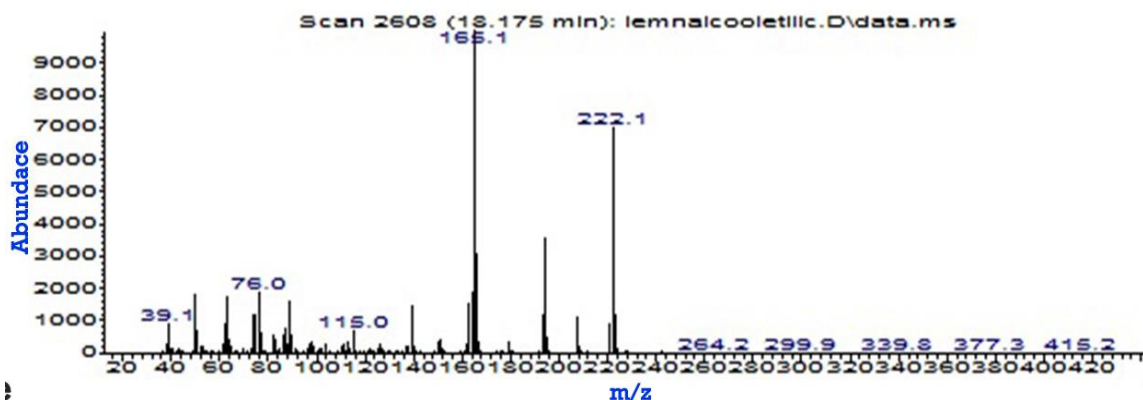


Fig. 5.15. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

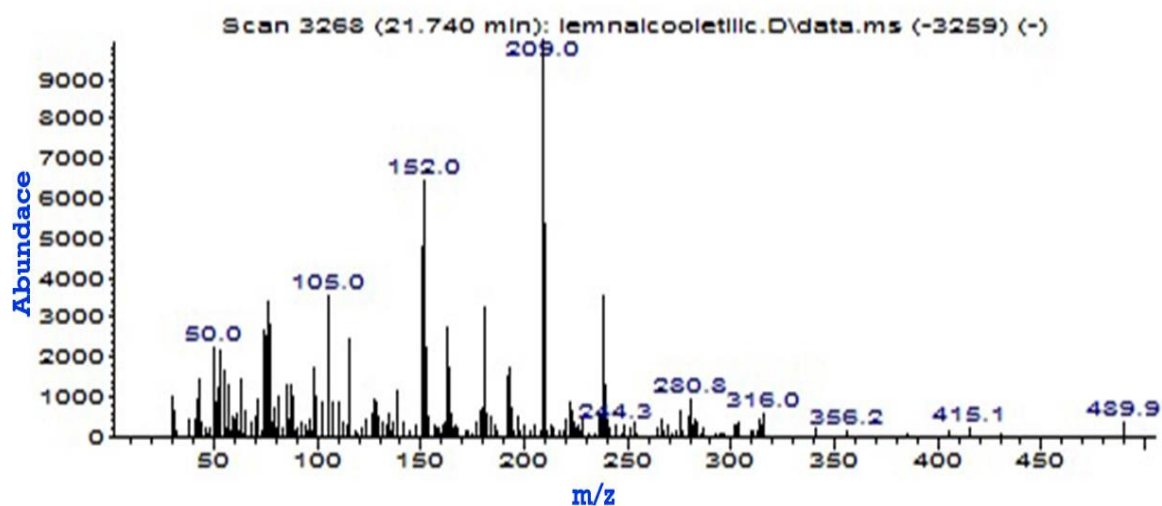


Fig. 5.16. Spectrul de masă al 2-(Hidroxymethyl)antraquinone- identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

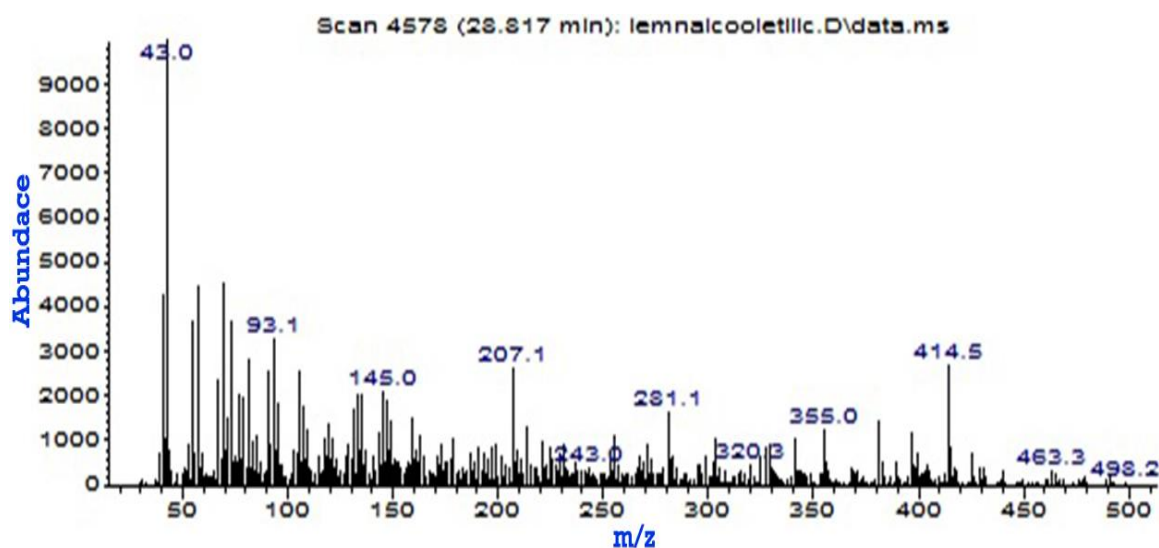


Fig. 5.17. Spectrul de masă al Butyl(2-chlorocyclohexyl) methyl phthalate identificată din extractul lemnului de tec în alcool etilic

În tabelul 5.5 sunt cei patru derivați organici extrași din lemnul de tec în amestecul acetonă-alcool izopropilic, identificați prin GC-MS, conform spectrelor de masă din figurile 5.18-5.21.

**Tabelul 5.5.** Derivații organici identificați prin GC-MS, extrași în amestec acetonă-alcool izopropilic

Nr.	Derivatul organic	Minutul	Spectrul
1	Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-, (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.)-	9.144	Fig. 5.18
2	.alpha.-Cadinol-	10.657	Fig. 5.19
3	9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	15.601	Fig. 5.20
4	9,10-Anthracenedione, 1-methyl-	15.768	Fig. 5.21

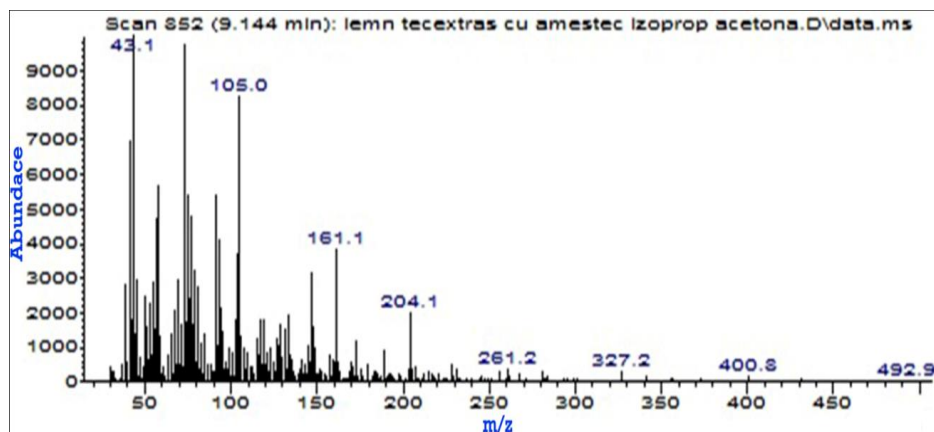


Fig. 5.18. Spectrul de masă al Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.) identificat din extractul lemnului de tec în amestec acetona-alcool izopropilic (6/4)

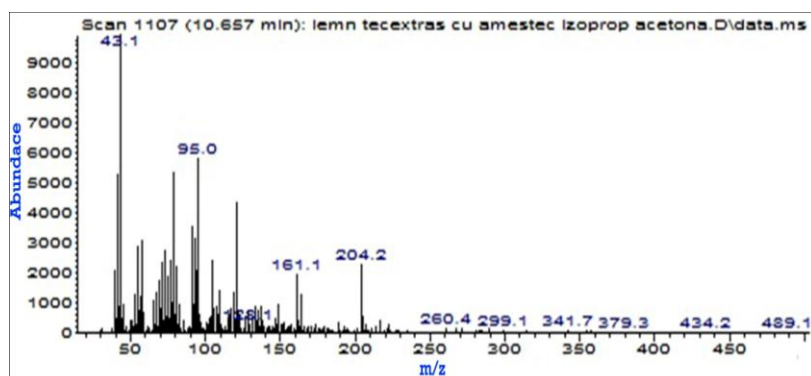


Fig. 5.19. Spectrul de masă al .alpha.-Cadinol identificat din extractul lemnului de tec în amestec acetona-alcool izopropilic (6/4)

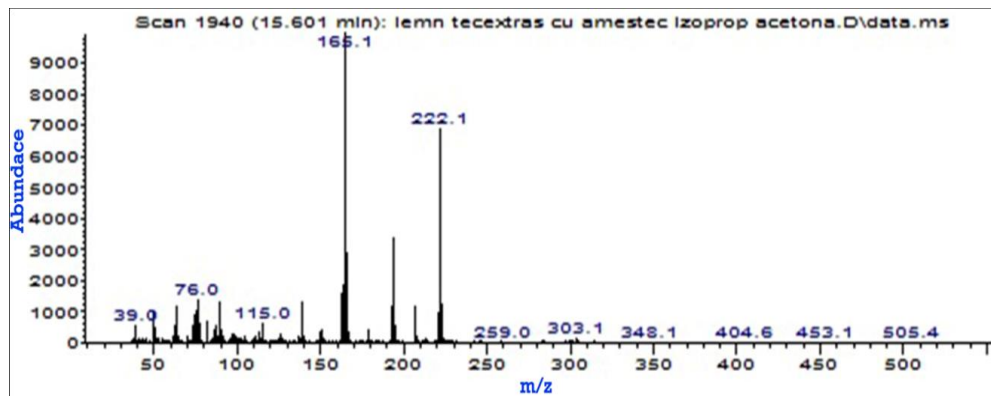


Fig. 5.20. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- identificat din extractul lemnului de tec în amestec acetona-alcool izopropilic (6/4)

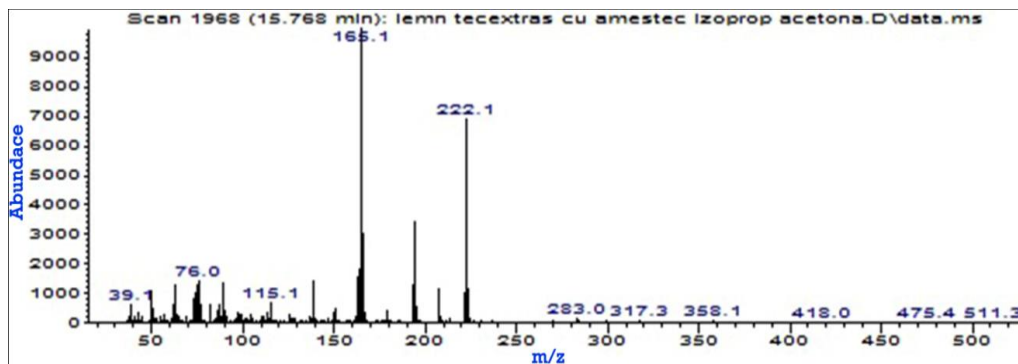


Fig. 5.21. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 1-methyl- identificat din extractul lemnului de tec în amestec acetona-alcool izopropilic (6/4)



În figurile 5.22 și 5.23 se prezintă cei doi derivați: 2H-Naphtho [2,3-b]pyran-5,10-dione, 2,2-dimethyl- și 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- extrași în alcool izopropilic, identificați conform spectrelor de masă la minutele 14.812 și respectiv 18,094, care se regăsesc și în extractul în alcool etilic, dar la minute diferite (17.176 și 18,175).

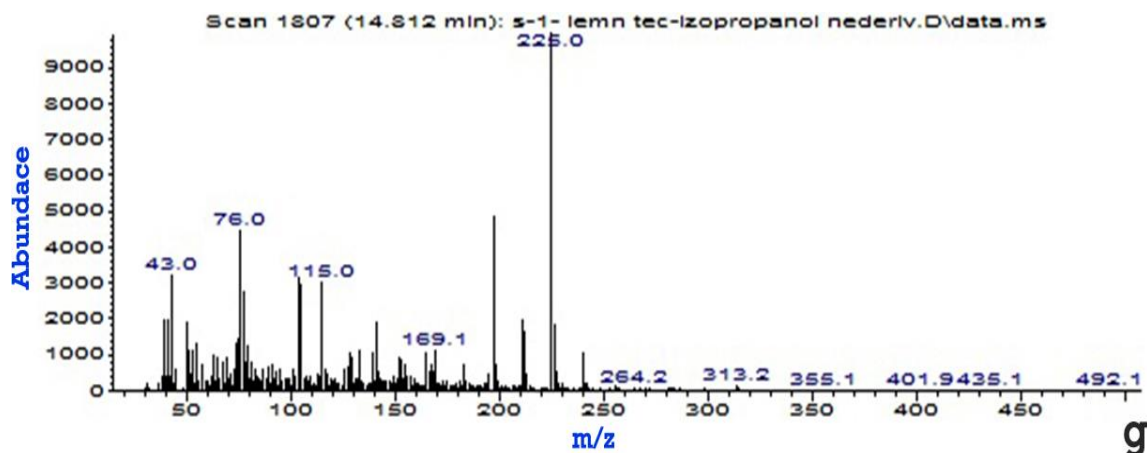


Fig. 5.22. Spectrul de masă al 2H-Naphtho [2,3-b]pyran-5,10-dione, 2,2-dimethyl- identificată din extractul lemnului de tec în alcool izopropilic

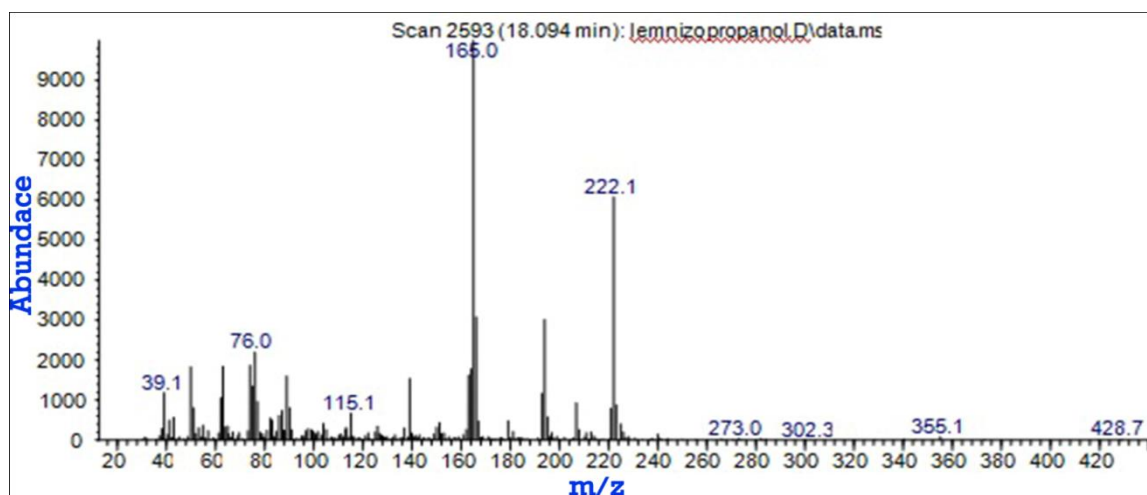


Fig. 5.23. Spectrul de masă al 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- identificată din extractul lemnului de tec în alcool izopropilic

Dintre cei opt derivați extrași în acetonă, identificați conform spectrului de masă, trei se regăsesc în extractul de alcool etilic (Anhidrida ftalică, 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- și 2-(Hidroxymethyl)antraquinone-), la minute mult mai ridicate 9.208, 18.175 și 21.740.

Referitor la cei patru derivați (Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha)-, alpha.-Cadinol-, 9,10-Anthracenedione, 2-methyl- și 9,10-Anthracenedione, 1-methyl-) extrași în amestecul acetonă-alcool izopropilic, trei se regăsesc în extractul în acetonă (Naphthalene,1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)-(1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.); alpha.-Cadinol- și 9,10-Anthracenedione, 2-methyl-), la timpi aproximativ egali și unul singur (9,10-Anthracenedione, 1-methyl-) în extractul de alcool etilic, dar la minute mai mari de 17.981.

Amestecul acetonă-alcool izopropilic extrage un număr mai mic decât acetona singură, dar adaosul de izopropanol oferă o capacitate mai ridicată de extracție pentru cei patru derivați.

Trebuie să subliniem faptul că, exceptând izopopropanolul singur, acetona extrage selectiv trei derivați (1H-Cycloprop[e]azulene, decahydro-1,1,7-trimethyl-4-methylene-, [1aR-(1a.alpha.,4a.beta.,7alpha.,7a)], Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)- și .alpha.-Calacorene), iar alcoolul etilic doi (Butyl(2-chlorocyclohexyl) methyl phthalate și [1,1'-Biphenyl]-2-ol, 5-(1,1-dimethylethyl)-), care nu se regăsesc în celelalte extracte, dar care au o bună activitate insecto-fungică.

Dintre derivații extrași cu ajutorul celor patru sisteme de solvenți organici selectate, majoritatea au efect sinergic în ceea ce privește activitatea insecto-fungică, printre cei mai activi fiind *antrachinonele* (9,10-Anthracenedione, 1-methyl-; 9,10-Anthracenedione, 1-methyl-; 2-(Hydroxymethyl)anthraquinone-; 2-Methyl-anthraquinone), *naftalenele* (Naphthalene, 1,2,4a,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(methylethyl)- (1.alpha.,4a.alpha.,8a.alpha.); 2H-Naphtho [2,3-b]pyran-5,10-dione,2,2-dimethyl-), *bisfenolii* ([1,1'-Biphenyl]-2-ol, 5-(1,1-dimethylethyl)-) și *derivatul clorurat* (Butyl(2-chlorocyclohexyl) methyl phthalate/sau ftalatul de butil (2-clorociclohexil) metilic).

De remarcat faptul că, singurul derivat halogenat, din seria celor extrași din lemnul de tec, Butyl(2-chlorocyclohexyl) methyl phthalate, se regăsește doar în alcool etilic și care a fost evidențiat și în spectreele EDX.

## **Capitolul VI. PROCEDEU DE PREZERVARE A PICTURILOR, ARTEFACTELOR POLICROME ȘI POLEIRILOR VECHI**

### **6.1. Aspecte teoretice privind tehnologiile de tratare insecto-fungică a artefactelor vechi cu suprafețe policrome**

Legat de aceste aspecte, în continuare se prezintă datele privind elaborarea și descrierea unor invenții, care se referă la două procedee de preservare activă și profilactică, primul se referă la o compoziție și un procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare, respectiv un procedeu de stopare a atacului insecto-fungic a artefactelor din lemn vechi, folosite în atelierele de preservare-restaurare a operelor de artă și a mobilierului antic sau pe șantierul de reabilitare, preservare și restaurare a monumentelor, care conțin elemente structurale și ornamentale din lemn, în vederea valorizării prin reintroducerea lor în circuitul muzeal.

Pentru elaborarea celor două invenții, pe baza literaturii de specialitate din reviste tehnico-științifice și cea de invenție privind stadiul actual al cunoașterii, s-au parcurs următoarele etape:

- sinteza critică a bibliografiei selectate;
- analiza cazisticilor frecvente privind starea de conservare a artefactelor din lemn, cu identificarea formelor de atac microbiologic și antropic;
- studiul formelor de atac insectofungic cu evidențierea mecanismelor proceselor de destrucție și de alterare la suporturile din lemn vechi pus în operă;
- protocol privind materiile prime utilizate în obținerea unor noi sisteme fizico-chimice cu activitate insectofungică și toxicitate redusă (ecologică)
- experimente de laborator pentru optimizarea rețetelor de obținere a unor noi sisteme materiale;
- elaborarea procedeelelor de aplicare a acestora pe suporturi vechi cu sau fără atac insecto-fungic;
- elaborarea unui protocol de monitorizarea a comportării tratamentelor aplicate.

### **6.2. Analiza critică a stadiului cunoașterii în domeniul din literatura științifică și cea de invenții**

Literatura de specialitate privind tehnologiile moderne de preservare a lemnului vechi pus în operă este foarte bogată. Se știe că, lemnul din cauza naturii sale organice și

datorită rezervelor de substanțe hrănitoare din țesuturile de parenchim, poate fi deteriorat și degradat până la colaps prin acțiunea unor microorganisme sau insecte xilofage, prin procese de biodeteriorare și biodegradare [Sandu et al, 2006 și 2008; Vasilache et al, 2009 și 2016; Spiridon et al, 2017a și b].

Se cunosc diverse procedee de insectofungicizare și ignifugare cu efect multiplu în operațiile de prezervare, curățare, consolidare și restaurare a artefactelor vechi din lemn, deteriorate și degradate, ce folosesc dispersii organice sau anorganice ignifuge (fosfat de amoniu, silicat de sodiu, borax, alauni, esterii ai acidului silicic, polimeri cu funcții organice de brom și fosfat etc.) și insectofungice (xilamon, lindan, decis, pentaclorfenol, permetrină etc.) dizolvate în diverși solvenți organici și respectiv în apă distilată sau deionizată, care permit aplicarea prin imersie, injectare, spray sau întindere în strat subțire cu pensonul [Patent DE-AS1277548; Patent FR2383223/1978; Patent GR3019383T/30.06.1996; Patent RU2058888/27.04.1996; Brevet RO112463(B1)/30.07.2004; Patent US2004147649/29.07.2004; Patent WO2004091297/28.10.2004; Patent CA2429286/10.03.2004; Patent UA8963U/15.08.2005; Patent CN1663394/07.09.2005; Patent JP2005162933/23.06.2005].

Aceste procedee prezintă dezavantajul unui tratament în mai multe etape, cu compoziții complexe, instabile, greu de controlat și care dă neuniformitate în aplicare și care poate afecta în timp chimismul lemnului. De asemenea, o parte dintre principiile active sunt foarte toxice, în ultimii ani o serie mare de produse comerciale au fost interzise și retrase de pe piață. Mai mult, majoritatea acestor soluții impun înainte de aplicare studii de compatibilizare a tratamentului, întrucât nu au specificitate în legătură cu plaja largă a agenților microbiologici, esențelor, stărilor de conservare, vechimii obiectelor, conservabilității patinei și a stratului policrom, complexității structurale a elementelor din lemn, mediului climatic de păstrare/etalare etc.

În nici unul din procedeele cunoscute din stadiul tehnicii nu se realizează concomitent un tratament de suprafață și unul de profunzime pentru elementele structurale din lemn vechi păstrate în medii climatice dure, cu variații bruște de umiditate, temperatură și intemperii, în vederea stabilizării dimensionale, deshidratării și desalinizării, precum și pentru stoparea efectelor de degradare prin putrezire (biodeteriorare/biodegradare) [Brevet MD5602/18.06.2008;

Brevet RO120975/2006; Brevet RO111667/1996; Brevet RO111279/1996; Brevet RO108326/1994].

Mai mult, procedeele cunoscute au dezavantajul utilizării unor soluții concentrate, cu lavabilitate ușoară, rezistență mică la exudat, durată scurtă de acțiune etc.

Cel mai apropiat procedeu de invenția de față, implică utilizarea lactozei anhidre (carbohidrat din grupa lactozei, cunoscut sub denumirea de lactin) și a oligochitosanului [Patent CN1765594A/2006], primul cu rol de deshidratant, iar al doilea cu rol de moderator al procesului de penetrare a alcoolului lactin și de conversie a acestuia, în structura lemnului degradat în metahidrat.

Acest sistem de tratare are dezavantajul unui domeniu riguros al temperaturilor de păstrare/etalare, cuprins între 50 și 60°C și evoluția lentă a gradientului de penetrare în lemn, prin creșterea graduală a concentrației soluției de la 30 până la 80%.

De asemenea, o altă invenție apropiată de compoziția și procedeul de față este un procedeu de prezervare a lemnului vechi, îmbibat în apă, extras din sol sau din apa de suprafață [Brevet RO126102/2011], care constă în imersia lemnului într-un sistem dispers coloidal pe bază de petrol roșu, tanin, propolis și săruri deshidratante ( $\text{CaCl}_2$  sic sau  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sic), timp de 15-30 zile în funcție de starea de conservare și concentrația în apa de îmbibare și săruri impregnate, care are dezavantajul că se aplică doar la artefacte cu gabarit mic și necesită perioade foarte mari de tratament.

În literatura de specialitate, de asemenea, există foarte multe studii privind rolul antiinsecto-fungic pe care îl au unii componenți naturali extractibili din diverse plante



(inclusiv flori și semințe) sau arbori (stejar, salcâm, castan și tec) studiul acestora a devenit foarte atractiv. Astfel, există un număr mare de articole privind utilizarea substanțelor extrase din lemn de specii cu durabilitate naturală ridicată, ca agenți de preservare eco-friendly [Nakayama et al, 2001; Mburu et al, 2007; Syofuna et al, 2012; Kirker et al, 2013; Tascioglu et al, 2013; Mohammed et al, 2016].

Foarte important de menționat este faptul că, puțini autori s-au preocupat de studiul naturii și compoziției extractelor din speciile de lemn foarte rezistente la atacul insecto-fungic. În acest sens, se cunoaște efectul antimicrobial al extractelor din frunze arborelui de tec [Aboaba et al, 2013]. Apoi, în lucrările [Niamke, 2012; Lacret, 2012; Kopa et al, 2014; Paes et al, 2015; Brocco et al, 2017] sunt prezentate o serie de extracte bioactive din lemnul de tec, cu potențial antifungic și insectofungic.

Literatura de specialitate privind tratamentele de preservare a lemnului vechi pus în opera, cu atac insect-fungic, prin utilizarea principiilor active din componentele organice extrase din lemnul de tec, prezintă doar extractele în apă caldă și alcool etilic, fără a se preciza natura și compoziția chimică a compozițiilor [Aboaba et al, 2013].

### **6.3. Compoziție și procedeu**

#### **6.3.1. Scopul și problema pe care o rezolvă invenția**

*Scopul invenției* constă în preservarea profilactică (insecto-fungicizare și hidrofobizare), consolidarea/innobilarea suporturilor din lemn a artefactelor vechi în vederea stopării atacului insecto-fungic, stabilizării hidrice, dimensionale și structurale, care să permită etalarea muzeală sau introducerea în circuitul turistic.

*Problema pe care o rezolvă invenția* constă în utilizarea unui sistem organic multicomponent dispers cu mare capacitate de impregnare și peliculizare superficială nanostructurală, pe bază de petrol roșu, tanin, propolis și extract alcoolic din lemn de tec, aplicat prin imersie, pensulare, injectare sau pulverizare (spray), care permite pe lângă stoparea atacului insectofungic, hidrofobizarea, stabilizarea dimensională și microconsolidarea/innobilarea fibrelor suporturilor din lemn a artefactelor vechi.

#### **6.3.2. Prezentarea scurtă a invenției aferentă revendicării principale și avantajele aplicării**

Invenția se referă la o compoziție și un procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi, care elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că, se poate aplica atât la artefacte mobile, binale, lambriuri, mobilier și alte elemente din lemn policrom ale monumentelor vechi, cu diferite stări de conservare, aflate în etalare sau păstrate în depozite, respectiv pentru structurile din lemn vechi din monumente, în perioada intervențiilor de reabilitare, preservare și restaurare și care constă în tratarea prin imersie, pensulare, injectare sau pulverizare a unui sistem dispers submicronic (coloidal) pe bază de petrol roșu de Câmpeni, care conține tanin (2,4...2,5%), propolis (1,2...1,3%), extract alcoolic din lemn de tec (0,2...0,5%). Elementele din lemn vechi, după o igienizare prealabilă, consolidare a zonelor fragilizate și restaurare prin completare a structurilor lipsă, în funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), prezența policromiilor și a lacurilor de protecție, sistemul nanodispers proaspăt preparat se aplică, după caz, la artefacte mici prin imersie timp de 10...30 min, la cele mari și la monumente prin pensulare, injectare sau pulverizare, cu repetarea operației de 2...5 ori, la intervale de 24 de ore, urmată de chituirea zonelor lipsă, a fisurilor și a orificiilor de zbor ale insectelor xilofagice.

Prin aplicare invenția aduce o serie de avantaje față de procedeele cunoscute, și anume:

- lipsa toxicității;

- număr redus de etape de lucru (igienizare, consolidare, tratarea prealabilă, chituire și vernisare/lăcuire);
- permite prezervarea activă a lemnului cu diferite grade de conservare, de la starea precară până la precolaps;
- preț scăzut;
- realizează înobilarea microfibrilelor lemnoase și consolidarea lor microstructurală prin nanopelculizare și stabilizare dimensională a lemnului, măbind astfel rezistența în timp a artefactului la acțiunea factorilor și agenților exogeni;
- nu produce modificări structurale și nici dimensionale;
- nu afectează patina timpului, policormiile și ornamentele fine;
- reface domeniul normal de variație a echilibrului hidric, oricare ar fi regimul climatic de păstrare/etalare;
- asigură o retenție bună și un efect de durată al principiilor active;
- are o acțiune eficientă pentru o durată de minim 20 de ani.

### 6.3.3. Obținerea compoziției și descrierea aplicării procedurii

Procedura folosește un sistem organic nanodispers proaspăt preparat, care se aplică, în funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), prezența policromiilor și a lacurilor de protecție, după caz, la artefacte mici prin imersie timp de 10...30 min, la cele mari și la monumente prin pensulare, injectare sau pulverizare, cu repetarea operației de 2...5 ori, la intervale de 24 de ore, urmată de chituirea zonelor lipsă, a fisurilor și a orificiilor de zbor ale insectelor xilofagice. În prealabil, elementele din lemn vechi sunt curățate, apoi zonele fragilizate sunt consolidate, iar structurile lipsă (lacunele mari) sunt restaurate prin completare. După tratamentul de insectofungicizare, hidrofobizare și stabilizare microstructurală, se face chituirea fisurilor și orificiilor de zbor, apoi venisarea sau lăcuirea, cu cele două scopuri: estetic și de protecție climatică și mecanică.

Pentru început, se prepară sistemul organic nanodispers pe bază de petrol roșu de Câmpeni, care conține tanin (2,4...2,5%), propolis (1,2...1,3%) și extract alcoolic din lemn de tec (0,3...0,5%). Mai întâi se obține extractul alcoolic din lemn de tec 10% și microdispersiile alcoolice de tanin 40% și propolis 20%, care apoi se dispersează prin agitare ușoară în petrol roșu de Câmpeni.

Astfel, pentru obținerea unui litru de nanodispersie organică, se procedează, după cum urmează: se dizolvă în 900 mL petrol roșu de Câmpeni, sub agitare ușoară, 60 mL nanodispersie etanolică de propolis 20%, în care, în prealabil, s-a dizolvat tanin natural sau artificial 40%, și în final 40 mL extract alcoolic de lemn de tec 10%.

Dispersia coloidală de propolis și tanin se obține folosind soluție de propolis 20% în alcool etilic achiziționat de pe piață, în care se dispersează tanin natural sau artificial, realizându-se o concentrație în acesta de 40%.

Pentru obținerea a 40 mL extract alcoolic de lemn de tec se folosește 400 mL alcool etilic absolut în care se dispersează 40 g pudră obținută prin divizarea mecanică a unor plăci subțiri de furnir de lemn de tec (*Tectona grandis* Lf), fără defecte anatomice (cioturi, torsade etc.), cu vârstă arborelui cuprinsă între 50 și 60 de ani și cu o vechime de 5 ani, de la recoltare. Astfel, într-un flacon Erlenmayer cu dop rodat se ia un volum de 400 mL, în care s-a dispersat 40 g pudră de tec, sub agitare din oră în oră, timp de 60 secunde, pe o perioadă de 10 ore. După care dispersia s-a decantat timp de 14 ore și s-a filtrat. Apoi filtratul s-a evaporat într-un rotavapor sub vid până la volumul de 40 mL.

Cele două sisteme disperse, proaspăt obținute, s-au redispersat în rapoartele volumetrice de 90:6:4 = petrol roșu de Câmpeni:nanodispersie etanolică de propolis 20% și tanin natural sau artificial 40%:extract alcoolic de lemn de tec 10%.

Nanodispersia coloidală astfel obținută se păstrează, până la aplicare, în flacoane de sticlă sau PET, ermetic închise.

După curățarea suprafeței artefactului, folosind soluții apoase de alcool etilic 80%, defectele de structură și deteriorările (fragilizări, lacune, desprinderi etc.) sunt în prealabil consolidate cu cleiuri animale, iar zonele lipsă ale artefactului sunt completate cu același tip de material.

În funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), prezența policromiilor și a lacurilor de protecție, după cum s-a mai spus, la artefacte mici tratamentul se aplică prin imersie timp de 10...30 min, iar la cele mari și la monumente prin pensulare, injectare sau pulverizare, cu repetarea operației de 2...5 ori, la intervale de 24 de ore.

După tratamentul de insectofungicizare, hidrofobizare și stabilizare microstructurală, se face chituirea zonelor lipsă (cepurile căzute), fisurilor și orificiilor de zbor ale insectelor xilofagice cu un amestec de ceară:parafină:rumeguș fin de lemn de tec:pigment în raport gravimetric de 5:3,5:1,4:0.1, folosind spatula electrică, Rolul rumegusului este de a elimina atacul fungic și ca armătură pentru chit, iar pigmentul pentru a conferi acordul cromatic al patinei de vechime. Înainte de etalare se efectuează venisarea sau lăcuirea suprafețelor artefactului, cu rol estetic și de protecție climatică și mecanică.

#### *Monitorizarea comportării tratamentului*

Monitorizarea se efectuează pentru o perioadă de 6 luni până la un an, la intervale de 7 zile, când se studiază starea și evoluția comportării tratamentului și a celorlalte intervenții, prin analize vizuale, colorimetrice (CIE L\*a\*b\*), profilometrice și cele de reflectografie în UV, viz și IR.

### **6.3.4. Gradul de noutate al invenției**

Gradul de noutate al invenției este dat de cele șapte **revendicări**, prezentate în continuare:

➤ Compoziție și procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi, caracterizat prin aceea că, pentru stoparea atacului insectofungic, hidrofobizare și stabilizarea structurală și dimensională, se folosește o nanodispesie coloidală, pe bază de petrol roșu de Câmpeni, soluție alcoolică de amestec propolis și tanin și extract alcoolic din lemn de tec, în rapoartele volumetrice de 90:6:4 = petrol roșu de Câmpeni:nanodispesie etanolică de propolis 20% și tanin natural sau artificial 40%:extract alcoolic de lemn de tec 10%.

➤ Compoziție și procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi, caracterizat prin aceea că, pentru stoparea atacului insectofungic, hidrofobizare și stabilizarea structurală și dimensională, se aplică un procedeu/tratament, care în funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), prezența policromiilor și a lacurilor de protecție, diferențiat după caz, la artefacte mici se aplică prin imersie timp de 10...30 min, la cele mari și la monumente prin pensulare, injectare sau pulverizare, cu repetarea operației de 2...5 ori, la intervale de 24 de ore, urmată de chituirea zonelor lipsă, a fisurilor și a orificiilor de zbor ale insectelor xilofagice.

➤ Compoziție și procedeu, conform primelor două revendicări, caracterizat prin aceea că, pentru a produce nanodispesia organică pe bază de petrol roșu de Câmpeni, care conține tanin (2,4...2,5%), propolis (1,2...1,3%) și extract alcoolic din lemn de tec (0,3...0,5%), mai întâi se obțin cele două nanodispesii etanolice, prima cu propolis 20% și tanin 40%, iar a doua cu extract alcoolic din lemn de tec 10%, care apoi se dispersează prin agitare ușoară în petrol roșu de Câmpeni.

➤ Compoziție și procedeu, conform primelor două revendicări, caracterizat prin aceea că, pentru a se obține nanodispesia organică folosită la tratarea lemnului vechi, dispesia coloidală de propolis și tanin se obține folosind soluție de propolis 20% în alcool etilic achiziționat de pe piață, în care se dispersează tanin natural sau artificial, până la o concentrație în tanin de 40%.

➤ Compoziție și procedeu, conform primelor două revendicări, caracterizat prin aceea că, pentru a se obține nanodispersia organică folosită la tratarea lemnului vechi, extractul alcoolic de lemn de tec, obținut prin macerarea în alcool etilic a pudreței fine de tec cu vârsta arborelui cuprinsă între 50 și 60 de ani și cu o vechime de maxim 5 ani de la recoltare, în raport gravimetric de 10:1, sub agitare din oră în oră, timp de 60 secunde, pe o perioadă de 10 ore. ca apoi extractul care conține maxim 1% principii active din *Tectona grandis* Lf se decantează timp de 14 ore, filtrează/centrifughează și se evaporă cu rotavaporul sub vid la un volum de 10 ori mai mic.

➤ Compoziție și procedeu, conform primelor două revendicări, caracterizat prin aceea că, pentru a eficientiza intervențiile de preservare și pentru a respecta principiile științei conservării artefactelor muzeale și monumentelor istorice și de artă, elementele din lemn vechi sunt, în prealabil, curățate cu o soluție apoasă de alcool etilic 80%, apoi zonele fragilizate sunt consolidate cu cleiuri animale, iar structurile lipsă (lacunele mari) sunt restaurate prin completare cu material lemnos de același tip cu suportul.

➤ Compoziție și procedeu, conform primelor două revendicări și cea anterioară, caracterizat prin aceea că, pentru a eficientiza intervențiile de preservare și pentru a respecta principiile științei conservării artefactelor muzeale și monumentelor istorice și de artă, după tratamentul de insectofungicizare, hidrofobizare și stabilizare microstructurală, se face chituirea zonelor lipsă (cepuri căzute), fisurilor și orficiilor de zbor ale insectelor xilofagice cu un amestec de ceară:parafină:rumeguș fin de lemn de tec:pigment în raport gravimetric de 5:3,5:1,4:0.1, folosind spatula electrică, iar înainte de etalare se efectuează venisarea sau lăcuirea suprafețelor artefactului, cu rol estetic și de protecție climatică și mecanică.

#### **6.4. Procedeu de stopare a atacului insecto-fungic**

A doua invenție se referă la un procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, la care principiul activ prezent în furnir și rumeguș de lemn de tec și sub forma de extract în amestec de solvenți organici, folosind aceeași esență de lemn (arborele având vârsta mai mare de 60 de ani), se aplică diferențiat în faze cu procese succesive sau concomitente. Procedul este folosit în ateleirele de preservare-restaurare a operelor de artă (artefacte mobile) și a mobilierului antic, respectiv pe șantirele de reabilitare, preservare și restaurare a monumentelor arhitectonice, ce conțin elemente structurale și ornamentale din lemn vechi.

##### **6.4.1. Analiza critică și sinteza bibliografică a literaturii de specilitate și cea de inventică**

Se știe că, lemnul din cauza naturii sale organice și datorită rezervelor de substanțe hrănitoare din țesuturile de parenchim, poate fi deteriorat și degradat până la colaps prin acțiunea unor microorganisme sau insecte xilofage, prin procese de biodeteriorare și biodegradare.

Rezistența la microorganisme, care alterează componenții lemnului, este o caracteristică foarte importantă, ce determină nivelul de sensibilitate al lemnului la atacul biotic respectiv, ca de exemplu: fungi, levuri și/sau insecte xilofage (anobide, termite, coleoptere și borers marine). Această însușire este atribuită prezenței unui component organic extractibil, cu activitate antimicotică sau antifungică [Hayashi et al, 2010].

Se știe că, speciile lemnoase cu durabilitate naturală ridicată au o gamă largă de utilizări și o valoare adăugată de piață mult mai mare. Dintre acestea, lemnul de tec (*Tectona grandis* Linn F.) este recunoscut pentru rezistența sa ridicată la atacul multor microorganisme [Kirker et al, 2013; Tascioglu et al, 2013; Brocco et al, 2017].

În general, lemnul după punerea în operă, în timp, se deteriorează (își schimbă starea fizică) și/sau se degradează (își modifică natura chimică) sub influența factorilor climaterici și a agenților chimici (poluarea), microbiologici (miceți, insecte xilofage, rozătoare etc.) și radiativi (în deosebi focul și temperaturile foarte ridicate, apoi radiațiile UV și cele de tip gamma). Cele două efecte au la bază procese care decurg prin mecanisme

diferite, controlate de prezența unui component cu activitate insecto-fungică, hidrofobă sau ignifugă, care provine din lemnul nativ (produs natural) sau prin utilizarea de sisteme disperse de ameliorare sau de stopare a evoluției acestora prin operațiile de preservare [Sandu, 2008; Iurcovschi et al, 2017; Spiridon et al, 2017].

Când vorbim de artefacte de patrimoniu, nu se poate neglija acțiunea omului (factorul antropic), care prin intervențiile de preservare și restaurare neautorizate, prin manipulare, transport și depozitare neadecvată sau prin vandalisme, explozii, incendii și inundații necontrolate (din culpă sau cu intenție), pot conduce până la faza de precolaps sau colaps (scoaterea din uz) [Sandu, 2008].

Rezistența naturală a lemnului la cele două grupe de agenți este dependentă de vârsta arborelui, de origine, modul de prelucrare și procedeul de preservare, respectiv de cantitatea și tipul principiului activ insecto-fungic natural sau indus prin tratamente [Sandu, 2008; Bhat et al, 2005; Luta et al, 2006; Thulasidas și Bhat, 2007; Sandu et al, 2010; Dungani et al, 2012; Sandu, et al 2015].

Prin urmare, lemnul de tec are o valoare comercială ridicată, deoarece îndeplinește cerințele pentru utilizarea ca lemn cu durabilitate naturală superioară, ce nu necesită intervenții de preservare [Dungani et al, 2012].

Se cunoaște faptul că, speciile de lemn care au o durabilitate naturală scăzută, la punerea în operă sau ulterior, necesită tratamente de preservare pentru a le îmbunătăți performanțele ca material și durata de viață în diferitele lor utilizări. Cele mai implicate procedee de tratare folosesc, în funcție de specie, vârsta arborelui, vechimea lemnului, complexitatea structural-ornamentală, mărimea artefactului și starea sa de conservare, diverse sisteme ecologice de preservare pe bază de principii active insecto-fungice, sub formă de soluții sau microdispersii apoase, alcoolice sau de alți solvenți organici. În aplicarea acestora se utilizează procedeele prin imersie, pensulare sau spray și tehnologiile sub vid sau sub presiune, care permit o protecție ridicată împotriva atacului insecto-fungic [Sandu, 2008; Lebow, 2010; Bolin și Smith, 2011].

Conform [Lin, et al, 2009; Feraydoni și Hasseinihashemi, 2012; Kartal, et al, 2015], aceste principii active pot include diverse substanțe chimice, cum ar fi: săruri pe bază de arsen, crom, cupru, zinc și bor, care au dezavantajul costului ridicat și al toxicității pentru operator, proprietar și mediul înconjurător. Mai mult, aceste procedee necesită în timp retratări periodice, ceea ce reprezintă un pericol în reutilizarea produselor respective [Wang, et al, 2016].

De asemenea, adesea se folosesc substanțe chimice de sinteză [Luta, et al, 2006; Sandu, et al, 2015] sau naturale [Vasilache, et al, 2009], sub formă de soluții, emulsii sau nanodispersii apoase sau organice, care prin aplicare superficială (ca peliculogen de protecție) sau în faza de volum a lemnului, necesită tratamente periodice mai greu de efectuat după punerea în operă a artefactului.

Toate aceste procedee sunt neecologice, mulți componenți sunt foarte toxici, costurile de fabricare sunt mari și tehnologiile de aplicare sunt complexe, deoarece impun măsuri și sisteme de protecție.

Se cunosc, de asemenea, diverse procedee de insectofungicizare și ignifugare cu efect multiplu în operațiile de preservare, curățare, consolidare și restaurare a artefactelor vechi din lemn, deteriorate și degradate, ce folosesc dispersii organice sau anorganice ignifuge (fosfat de amoniu, silicat de sodiu, borax, alauni, esterii ai acidului silicic, polimeri cu funcții organice de brom și fosfat etc.) și insectofungice (xilamon, lindan, decis, pentaclorfenol, permetrină etc.) dizolvate în diverși solvenți organici și respectiv în apă distilată sau deionizată, care permit aplicarea prin imersie, injectare, spray sau întindere în strat subțire cu pensonul [Patent DE-AS1277548; Patent FR2383223/1978; Brevet RO112463(B1)/30.07.2004; Patent UA8963U/15.08.2005; Patent CN1663394/07.09.2005; Patent JP2005162933/23.06.2005; Patent US2004147649/29.07.2004; Patent

GR3019383T/30.06.1996; Patent RU2058888/27.04.1996; Patent WO2004091297/28.10.2004; Patent CA2429286/10.03.2004; Brevet MD5602/18.06.2008].

Aceste procedee prezintă dezavantajul unui tratament în mai multe etape, cu compoziții complexe, instabile, greu de controlat și care dă neuniformitate în aplicare și care poate afecta în timp chimismul lemnului. De asemenea, o parte dintre principiile active sunt foarte toxice, în ultimii ani o serie mare de produse comerciale au fost interzise și retrase de pe piață. Mai mult, majoritatea acestor soluții impun înainte de aplicare studii de compatibilizare a tratamentului, întrucât nu au specificitate în legătură cu plaja largă a agenților microbiologici, esențelor, stărilor de conservare, vechimii obiectelor, conservabilității patinei și a stratului policrom, complexității structurale a elementelor din lemn, mediului climatic de păstrare/etalare etc.

În nici unul din procedeele cunoscute din stadiul tehnicii nu se realizează concomitent un tratament de suprafață prin placare sau transpunere a straturilor picturale per suport din lemn de tec, în vederea stopării atacului insectofungic la elementele structurale din lemn vechi ale picturilor, iconostasurilor/catapetesmelor, lambriurilor, binalelor și mobilierului policrom, pentru înlăturarea efectelor de deteriorare și degradare [Brevet RO120975/2006; Brevet RO111667(B1) /1996; Brevet RO111279/1996; Brevet RO108326/1994].

Mai mult, procedeele cunoscute au dezavantajul utilizării soluțiilor insecto-funngice concentrate, cu lavabilitate ușoară, rezistență mică la exudat, durată scurtă de acțiune etc.

Cel mai apropiat procedeu de invenția de față, implică utilizarea extractelor din lemnul de tec prin impregnarea suporturilor de lemn vechi din componenta artefactelor [Brocco, et al 2017; Patent CN1765594A/2006; Brevet RO126102/2011], primul cu rol de deshidratant, iar al doilea cu rol de moderator al procesului de penetrare a alcolului lactic și de conversie a acestuia, în structura lemnului degradat în metahidrat.

Acest sistem de tratare are dezavantajul unui domeniu riguros al temperaturilor de păstrare/etalare, cuprins între 40 și 50°C și evoluția lentă a gradientului de penetrare în lemn, prin creșterea graduală a concentrației soluției de la 10 până la 20%.

De asemenea, în literatura de specialitate există foarte multe studii privind rolul antiinsecto-fungic pe care îl au unii componenți naturali extractibili din diverse plante (inclusiv flori și semințe) sau arbori (stejar, salcâm, castan și tec) studiul acestora a devenit foarte atractiv. Astfel, există un număr mare de articole privind utilizarea substanțelor extrase din lemn de specii cu durabilitate naturală ridicată, ca agenți de preservare eco-friendly [Kirker et al, 2013; Tascioglu et al 2013; Nakayama et al, 2001; Mburu et al 2007; Syofuna et al 2012; Mohammed et al 2016].

Foarte important de menționat este faptul că, puțini autori s-au preocupat de studiul naturii și compoziției extractelor din speciile de lemn foarte rezistente la atacul insecto-fungic. În acest sens, se cunoaște efectul antimicrobial al extractelor din frunze arborelui de tec [Aboaba et al 2013]. Apoi, în lucrările [Niamke et al, 2012; Lacret et al, 2012; Kopa et al 2014; Paes et al 2015; Brocco et al, 2017] sunt prezentate o serie de extracte bioactive din lemnul de tec, cu potențial antifungic și insectofungic.

Literatura de specialitate privind tratamentele de preservare a lemnului vechi pus în opera, cu atac insect-fungic, prin utilizarea principiilor active din componentele organice extrase din lemnul de tec, prezintă doar extractele în apă caldă și alcool etilic, fără a se preciza natura și compoziția chimică a compomnenților [Aboaba, et al 2013].

#### **6.4.2. Scopul și problema pe care o rezolvă invenția**

*Scopul invenției* constă în preservarea preventivă insecto-fungică, consolidarea/înnobilarea suporturilor din lemn ale artefactelor vechi în vederea stopării efectelor evolutive de deteriorare și de degradare, prin furniruire cu lemn de tec sau prin peliculizare cu o dispersie organică pe bază de pudră fină din lemn de tec și lac acrilic dispersate în diluant D209, care se pot aplica, primul, în faze cu operații succesive, iar al

doilea cu operații concomitente, iar după aplicare să permită etalarea muzeală sau introducerea în circuitul turistic.

*Problema pe care o rezolvă invenția* constă în utilizarea unui procedeu de preservare preventivă, folosind două componente active (furnir și pudră din lemn de tec) aplicate, după caz, fie în faze cu procese secvențiale graduale sau într-o singură fază, cu procese concomitente, atât furnirul, cât și pudră fină din lemn de tec sunt proaspăt fabricate și stabilizate hidric, primul se aplică prin placare (furniruire), utilizând adeziv polimeric de tip acrilic sau a cel de tip colagenic, cu mare capacitate de lipire pe versou și canturi, iar al doilea prin întindere cu pensonul lat în straturi subțiri, succesive sub formă de dispersie organică în lac acrilic dizolvat în diluant D209, cele două sisteme permit, după aplicare, pe lângă stoparea atacului insectofungic, stabilizarea dimensională și microconsolidarea/innobilarea superficială suporturilor din lemn folosite la punerea în operă a artefactelor vechi.

#### **6.4.3. Prezentarea scurtă a invenției aferentă revendicării principale și avantajele aplicării**

Invenția se referă la un procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, utilizat fie în ateleirele de preservare-restaurare a operelor de artă mobile și a mobilierului antic, fie pe șantirele de reabilitare, preservare și restaurare a monumentelor, ce conțin elemente structurale și ornamentale din lemn vechi, elimină dezavantajele procedeelor cunoscute, prin aceea că, se poate aplica atât la artefacte mobile, binale, lambriuri și mobilier vechi, dar și la structuri din lemn ale monumentelor vechi, care au suprafețe sau versouri nepictate sau sunt încasate sau expuse în vitrine din lemn, cu criotclimate agresive induse și cu diferite stări de conservare, aflate etalate în galerii sau păstrate în depozite, respectiv pentru mobilier și monumente, în perioada intervențiilor de reabilitare, preservare și restaurare și care constă fie în placarea cu furnir din lemn (1,0...1,5 mm) folosind pelicule de adeziv polimeric de tip acrilic sau de tip colagenic, cu mare capacitate de lipire a versoului și a canturilor nepictate, fie prin întindere cu pensonul lat în straturi subțiri, succesive, a unei dispersii organice de pudră fină din lemn de tec (10%), în lac acrilic dizolvat în diluant D209 (cu concentrații variind între 15 și 50%, în funcție de ordinea aplicării straturilor), permite pe lângă stoparea atacului insectofungic, microconsolidarea și innobilarea superficială suporturilor din lemn folosite la punerea în operă a artefactelor vechi.

Elementele structurale din lemn vechi pe versou și canturi, după o igienizare prealabilă, curățare prin lavaj cu soluții organice sau prin răzuire fină a murdăriei și a peliculelor (vernisiuri, vopsele, varuri, luturi etc.) aplicate din neatenție sau neadecvat/necorespunzător, zonele fragilizate sunt consolidate, defectele și lipsurile de material sunt restaurate prin completare, orificiile de zbor ale insectelor xilofagice prin chituire cu amestec de ceară albă sau galbenă topită (64...66°C), pulbere fină de lemn de tec (12...15%) și pulbere fină de colofoniu (30...35%), iar în funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițial la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), se pensulează în cruce una sau mai multe pelicule de adeziv, apoi se aplică coli subțiri (1,0...1,5 mm) de furnir din lemn de tec într-un singur strat sau două (cu fibrele longitudinale perpendiculare), care se presează ușor cu mâna și se păstrează timp de 24 ore sub presare cu săculețe de nisip uscat prin autoclavizare, care sunt amplasate peste un strat subțire de silicagel pentru siccativarea furnirului. După o prealabilă păstrare în atmosferă cu microclimat controlat (45...50%UR, 20±5°C și 50...60 lx) suprafețele furniruite sunt peliculizate pentru protecție climatică și mecanică cu lacuri transparente celulozice, ureoformaldehidice sau pe bază de dispersii concentrate de colofoniu. Operația de peliculizare se aplică de două sau trei ori, în funcție de viscozitatea și compoziția lacului sau dispersiei la intervale de 24 de ore. Pentru al doilea tip de material, sub forma a două dispersii cu același principiu activ insecto-fungic (pudră fină din lemn de tec) una în amestec cu ceara albă sau galbenă și colofoniu și cealaltă pe bază de lac acrilic și diluant D209, acesta se aplică, după operațiile de *igienizare prealabilă, curățare prin lavaj cu soluții organice sau*

prin răzuire fină a murdăriei și a peliculelor (vernisiuri, vopsele, varuri, luturi etc.) aplicate din neatenție sau neadecvat/necorespunzător, *consolidare* a structurilor dinamice sau puternic fragilizate, *completare* a defectelor și lipsurilor de material și *chituire* a orificiilor de zbor ale insectelor xilofagice cu un amestec de ceară albă sau galbenă (50%) încălzită la temperatura 64...66°C (cu 2...3°C peste temperatura de topăire), pulbere fină de lemn de tec (12...15%) și pulbere fină de colofoniu (30...35%), iar în funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), prin pensulare în mai multe straturi, în cruce, la un interval de 4 ore.

Prin aplicare invenția aduce o serie de avantaje față de procedeele cunoscute, și anume:

- lipsa toxicității;
- număr redus de etape de lucru (igienizare, consolidare, tratarea prealabilă, chituire și vernisare/lăcuire);
- permite prezervarea activă a lemnului cu diferite grade de conservare, de la starea precară până la precolaps;
- preț scăzut;
- realizează înobilarea microfibrilelor lemnoase și consolidarea lor;
- mărește rezistența în timp a artefactului la acțiunea factorilor și agenților exogeni;
- nu produce modificări structurale semnificative;
- nu afectează patina timpului, policormiile și ornamentele fine de pe fața pictată sau poleită;
- reface domeniul normal de variație a echilibrului hidric, oricare ar fi regimul climatic de păstrare/etalare;
- realizează o sinergie bună cu ceilalți componenți implicați și un efect de durată al principiului activ;
- are o acțiune eficientă pentru o durată de minim 50 de ani.

#### **6.4.4. Descrerea aplicării procedeeului**

În descrierea invenției sunt prezentate două exemple de realizare, după cum urmează

##### **6.4.4.1. Exemplul I**

Pentru aplicare pe versoul și canturile elementelor structurale din lemn vechi acestea mai întâi sunt igienizate, curățate prin lavaj cu soluții organice sau prin răzuire fină a murdăriei și a peliculelor (vernisiuri, vopsele, varuri, luturi etc.) depuse din neatenție sau neadecvat/necorespunzător, apoi zonele fragilizate sunt consolidate, defectele și lipsurile de material sunt restaurate prin completare, orificiile de zbor ale insectelor xilofagice sunt chituite cu ajutorul amestecului de ceară albă sau galbenă topită (64...66°C), cu pulbere fină de lemn de tec (5...10%) și pulbere fină de colofoniu (25...30%). În funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), pe aceste suprafețe se aplică colile de furnir, care inițial pe o față a furnirului se pensulează un strat subțire de adeziv colagenic (clei de oase sau de pește) sau acrilic, iar pe suprafața curățată, consolidată și chituită a versoului și canturilor artefactului același adeziv se pensulează concomitent una sau mai multe pelicule, în cruce, apoi se lipește furnirul subțire (1,0...1,5 mm) din lemn de tec, în două straturi (cu fibrele longitudinale perpendiculare), care se presează ușor cu mâna sau cu un rulou și se păstrează timp de 24 ore sub greutatea unor săculețe de nisip uscat prin autoclavizare, care sunt amplasate peste un strat subțire de silicagel, pentru sicativarea furnirului. După o prealabilă păstrare în atmosferă cu microclimat controlat (45...50%UR, 20±5°C și 50...60 lx) suprafețele furniruite sunt peliculizate pentru protecție climatică și mecanică cu lacuri transparente celulozice, ureoformaldehidice sau pe bază de dispersii concentrate de ceara albă sau parafină și colofoniu. Operația de peliculizare se aplică de două sau trei ori, în funcție de viscozitatea și compoziția lacului sau dispersiei la intervale de 24 de ore.



#### 6.4.4.2. Exemplul II

Pentru aplicare pe aceleași zone fără policromie (nepictate), după operațiile de igienizare, curățate, consolidare și chituire, implicate ca în exemplul 1, se utilizează, cu același scop pentru prevenirea și stoparea atacului insecto-fungic și pentru microconsolidarea și innobilarea superficială suporturilor din lemn folosite la punerea în operă a artefactelor vechi, același principiu activ existent în lemnul de tec, dar sub formă de rumeguș/pudretă fină (0,01...0,5 mm), utilizat de data asta sub formă de două dispersii, una solidă compusă din ceară:parafină sau colofoniu:pudretă de lemn de tec în raport gravimetric de 5,0:3,5:1,5 și respectiv, de peliculogen, pe bază de lac acrilic transparent și aceeași pudretă fină de lemn de tec dispersate în diluant D203, în raport gravimetric copolimer acrilic:pudretă de lemn de tec 1:1, dispersat la trei nivele de concentrație în diluant D203, în funcție de numărul stratului de aplicare: primul strat 50%, al doilea strat 25%, al treilea strat 15%. Aceste concentrații au fost impuse experimental în funcție de reologia de aplicare a dispersiei, pentru obținerea grosimii optime a peliculei finale aplicate.

Primul sistem pe bază de pudretă de lemn de tec s-a folosit la consolidarea fisurilor, umplerea lacunelor și închiderea gurilor de zbor ale insectelor xilofage din faza de pregătire a versoului și canturilor nepictate, iar al doilea la peliculizarea finală pentru protecție insecto-fungică, climatică și mecanică.

În funcție de starea de conservare, gradul de prelucrare inițială la punerea în operă (complexitatea profilurilor/rugozităților de suprafață și a ornamentelor), peliculizarea finală s-a făcut prin pensulare în mai multe straturi, în cruce, la un interval de 4 ore.

#### 6.4.4.3. Monitorizarea comportării tratamentului

Se efectuează pentru o perioadă de 6 luni până la un an, la intervale de 7 zile, când se studiază starea și evoluția comportării tratamentului și a celorlalte intervenții, prin analize vizuale, colorimetrice (CIE  $L^*a^*b^*$ ), profilometrice și cele de reflectografie în UV, viz și IR.

#### 6.4.5. Gradul de noutate al invenției

Gradul de noutate al invenției este dat de cele patru **revendicări**, prezentate în continuare:

➤ Procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, **caracterizat prin aceea că**, pentru a preîntâmpina în timp inducerea proceselor de destrucție și alterare, care conduc la efecte evolutive de deteriorare a stării fizice și de degradare a naturii chimice a materialelor componente și care să permită utilizarea directă fie în ateleirele de preservare-restaurare a operelor de artă mobile și a mobilierului antic, fie pe șantierul de reabilitare, preservare și restaurare a monumentelor, ce conțin elemente structurale și ornamentale din lemn vechi, care au suprafețe sau versouri nepictate sau sunt încasetate sau expuse în vitrine din lemn, cu microclimat agresiv indus și cu diferite stări de conservare, aflate fie etalate în galerii, fie păstrate în depozite, se folosește același principiu activ insecto-fungic sub două forme: furnir și pudretă fină (1,0...1,5 mm), primul aplicat prin procesul de furniruire a suprafețelor de lemn vechi în prealabil curățate, consolidate și chituite, iar al doilea sub formă de peliculogen aplicat pe aceleași suprafețe ca în primul caz.

➤ Procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, **caracterizat prin aceea că**, pentru eliminarea efectelor evolutive de deteriorare a stării fizice a elementelor structural-funcționale și de degradare a naturii chimice a materialelor componente se folosește în operația de chituire a fisurilor, lacunelor și orificiile de zbor ale insectelor xilofage de pe versou și canturi o dispersie solidă compusă din ceară:parafină sau colofoniu:pudretă de lemn de tec în raport gravimetric de 5,0:3,5:1,5, în stare fluidă la temperatura de 64...66°C (cu 2...3°C peste temperatura de topire), care se aplică cu o spatulă electrică de călcare/presare.

➤ Procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, **caracterizat prin aceea că**, pentru eliminarea efectelor evolutive de deteriorare a stării fizice a elementelor structural-funcționale și de degradare a naturii chimice a materialelor

componente se folosesc coli de furnir din lemn de tec, cu care se acoperă suprafețele versoului și canturile nepictate, în prealabil curățate, consolidate și chituite, prin furniruire folosind adezivi de tip acrilic sau colagenic, aplicat în strat subțire cu un penson lat atât pe furnir cât și pe suprafața aplicantă a artefactului, iar după 24 de ore de presare, pe un strat subțire de silicagel, cu săculețe de nisip, în prealabil uscat în etuvă cu termoreglare la  $120 \pm 5$  °C, se aplică un peliculogen acrilic transparent.

Procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn, **caracterizat prin aceea că**, pentru eliminarea efectelor evolutive de deteriorare a stării fizice a elementelor structural-funcționale și de degradare a naturii chimice a materialelor componente se folosesc dispersii de copolimeri acrilici și pudră fină în diluant D209, care se aplică prin pensulare în trei straturi, folosind același raport gravimetric polimer:pudră de 1:1, dar la concentrații în diluant de 50, 25, 15%, impuse experimental în funcție de reologia de aplicare a dispersiei, pentru obținerea grosimii optime a celor trei pelicule, de circa 100, 50 și 30 microni, ca stratul final aplicat să nu depășească 200 microni.

## CONCLUZII GENERALE

Teza de doctorat, intitulată: „*Noi materiale și procedee moderne utilizate în prezervarea și restaurarea picturilor vechi*” este structurată pe două părți: *partea teoretică și partea experimentală*.

### **Structura și caracteristicile materialelor componente ale picturilor vechi**

Plecând de la scopul și obiectivele primului capitol *se pot trage următoarele concluzii*:

- pictura pe lemn este o structură complexă formată din materiale diferite, de natură organică sau anorganică;
- suportul de lemn a fost folosit pentru pictură încă din Antichitate și a continuat să fie utilizat la realizarea operelor de artă în vestul Europei până în secolul al XVI-lea, când a fost înlocuit parțial de pânză;
- lemnul a fost folosit din cele mai vechi timpuri ca suport pentru pictură, artiștii alegând panouri dintr-un anumit tip de lemn în funcție de soiurile predominante în zona respectivă sau de preferințele lor;
- panourile de dimensiuni mari erau formate din mai multe blaturi îmbinate prin diferite metode și asigurate cu traverse pe verso. Uneori acestea erau maruflete cu pânză;
- Stratul de grund se prepara din clei animal (gelatină) și din materiale de umplură anorganice (sulfat de calciu, carbonat de calciu); grosimea stratului de preparare a variat în funcție de perioada de punere în operă sau de arealul geografic;
- pigmenții folosiți în pictură erau aleși în funcție de tehnica artistică și după dorința pictorului; aceștia sunt clasificați în funcție de: culoare, natura chimică, origine sau proveniență și procedeul de obținere;
- utilizarea lor la punerea în operă ține cont de compatibilitățile dintre ei și dintre aceștia și liant, respectiv comportamentul la amestecare după un anumit timp (după punerea în operă);
- lianții care sunt folosiți cel mai des în pictură sunt uleiul de inși emulsia din gălbenuș de ou; uleiul de in conține acizi grași superiori, iar gălbenușul de ou este compus din apă, lipide, proteine, carbohidrați, și minerale;
- verniurile protejează picturile și le îmbunătățesc estetica; ele sunt obținute prin amestecarea mai multor rășini topite (dammarul, masticul, sandaracul, copalul de Manila) cu ulei de in fierbinte, la care s-au mai adăugat în timp săruri de plumb sau terebentină.
- pentru izolarea foilor metalice de aur, argint și de schlagmetal s-a folosit șelacul, format din rășină, ceară, materii colorante și substanțe volatile;

- deteriorările și degradările picturilor pe lemn sunt rezultatul interacțiunii cumulative a factorilor de mediu cu materialele ce intră în constituția artefactelor;
- cei mai importanți factori ce afectează picturile pe lemn sunt *umiditatea, temperatura și lumina*;
- poluanții (praf, gaze, compuși organici volatili) modifică aspectul picturilor, formând pe suprafața stratului policrom depozite sau pelicule care favorizează dezvoltarea microorganismelor;
- factorii biotici ajunși pe suprafața picturilor descompun și consumă materialele componente (lemn, vernis, lianți) determinând modificări de culoare, fisurări și fragilizări ale suportului și stratului pictural;
- intervențiile inadecvate ale omului asupra picturilor pe lemn pot determina deteriorări (pete, abraziuni fisuri, fracturi), și degradărimecanice la nivelul stratului pictural;
- deteriorarea și degradarea obiectelor este favorizată și de nerespectarea tehnicii adecvate sau folosirea unor tehnici experimentale;
- deteriorarea și degradarea este favorizată și de folosirea unor materiale incompatibile sau slabe calitativ;
- studierea acestor efecte asupra picturilor pe lemn a dus la identificarea mecanismelor de deteriorare și degradare, dar și la stabilirea unor intervale de variație pentru temperatură, umiditate și lumină care să nu afecteze artefactele.

*gradul de conservare* a unui obiect de artă se definește prin starea în care se află la un moment dat, descrisă prin efectele de degradare și cele de deteriorare;

- *deteriorarea* unui obiect se referă la afectarea stării fizice a acestuia de către factorii externi, în timp ce *degradarea* definește rezultatul unor procese chimice, termice, microbiologice care au loc la nivelul elementelor structurale, sub influența luminii, temperaturii, umidității, poluanților și factorilor biotici;
- umiditatea crescută determină schimbări dimensionale și de formă ale suportului, (fisuri și fracturi); de asemenea, favorizează dezvoltarea fungilor și insectelor xilofage;
- atacul biotic duce la fragilizarea suportului cu pierdere de material lemnos și la pulverulența stratului pictural;
- montarea de traverse rigide cu fibra perpendiculară pe fibra suportului sau fixarea panoului în rame cu ajutorul cuielor, împiedică mișcarea lemnului sub influența variațiilor de umiditate și duce la fracturarea suportului;
- atât stratul de grund, cât și cel de culoare craclează și se desprind ca urmare a mișcărilor de dilatare și contragere a lemnului;
- depunerile de murdărie care se ancrasează oxidativ și îmbătrânirea verniului fac imaginea iconografică greu lizibilă;
- prin crearea unui climat stabil, conform normelor în vigoare (UR de 55-65% și temperatură de 20°C) se asigură protejarea icoanelor pe termen lung;
- cunoașterea mecanismelor de inițiere și evoluție a deteriorărilor și degradărilor permite selectarea unor sisteme și tehnologii de diminuare sau de stopare a efectelor acestora asupra operelor de artă.

Făcând o corelație dintre complexitatea componentelor structurale și natura materialelor implicate la punerea în operă a picturilor reiese că efectele de deteriorare și de degradare des întâlnite la picturile vechi de șevalet.

- În structura unei picturi de șevalet (pe suport de lemn sau pânză) cu preparație, se disting trei straturi adiacente: *stratul de preparație*, format din unul sau mai multe substraturi, cu precizarea că desenul (impresiunea) se regăsește pe suprafața exterioară a preparației, unul sau mai multe *straturi de culoare* (din pigmenți minerali sau organici, dispersați într-un liant) și *vernusul*, aplicat sub formă de peliculă subțire, transparentă, cu rol estetic și *de protecție* ;
- Totalitatea deteriorărilor și degradărilor suferite în timp de picturile vechi reprezintă rezultatul fie al proceselor de destrucție ce afectează starea fizică a elementelor structural-

funcționale, fie al celor de alterare, care afectează natura chimică a materialelor componente din structurile operelor de artă (vernisi, policromie, preparare și suport);

- *Vernisul* este stratul pelicologen final care protejează împotriva murdăriei ce se depune pe suprafața picturii, a gazelor corozive din atmosferă, a umezelii și a deteriorării mecanice, oferind luciu și suplețe imaginii; soluția transparentă sau cu o nuanță ușor gălbuie este formată din rășini (naturale sau artificiale) și dintr-un solvent organic sau ulei sicativ; aplicată pe anumite obiecte, formează la uscare o peliculă netedă, sticloasă cu rol dublu: estetic și de protecție

- *Pigmenții* folosiți în pictură sunt clasificați în funcție de: culoare, natura chimică, origine, proveniență și procedeul de obținere; utilizarea lor la punerea în operă ține cont de compatibilitățile dintre ei și dintre aceștia și liant, respectiv comportamentul la amestecare după un anumit timp.

- *suportul*, datorită mișcărilor, modificărilor dimensionale și degradărilor înregistrate în timp, afectează stratul pictural prin cracluri, ridicări în acoperiș, pierderi de material etc.

- Cunoașterea mecanismului de producere a deteriorărilor și degradărilor permite selectarea unor sisteme și tehnologii de stopare sau de diminuare a acestor efecte asupra picturii.

### **Depuneri și intervenții neadecvate de repictare/revernizare ce impun operații de consolidare preventivă și curățare**

În capitol II s-au aprofundat aspectele legate de deteriorarea și degradarea picturilor vechi, cu prezentarea pentru anumite cazuistici a mecanismelor de desfășurare. Pe baza acestora, *se trag următoarele concluzii:*

- Deteriorările și degradările picturilor pe lemn sunt rezultatul interacțiunii cumulative a factorilor de mediu cu materialele ce intră în constituția artefactelor.

- Totalitatea deteriorărilor și degradărilor suferite în timp de picturile vechi, sunt rezultatul proceselor de destrucție sub influența factorilor fizico-mecanici sau climatici, ce afectează starea fizică a elementelor structural-funcționale, fie al celor de alterare, sub influența agenților chimici, microbiologici, termici și radiativi, care afectează natura chimică a materialelor componente din structurile bunurilor de patrimoniu: pelicula de protecție, policromia, prepararea și suportul.

- Acțiunea comună a celor două efecte dau *fenomenul de îmbătrânire*, proces evolutiv în timp, de obicei de durată, rezultatul acțiunii unor factori sau agenți.

- Degradarea este efectul cumulativ al unor factori sau agenți chimici, microbiologici, termici sau radiativi, care schimbă natura chimică a materialelor componente, raportându-se la acestea.

- desprinderile oarbe neperceptibile la examinarea picturii cu ochiul liber, pot fi detectate prin apăsarea sau baterea ușoară a suprafeței.

- Depunerile superficiale care nu sunt îndepărtate la timp, interacționează cu substratul prin oxidare sau prin efecte termice și radiative, devin puternic aderente, ancrasate sau cornifiate/rigide; sub influența oxigenului și a umidității din aer, a luminii și a surselor de căldură cu care vin în contact, depunerile superficiale pot să sufere monolitizări și modificări chimice.

- Depunerile ancrasate sunt depuneri succesive acumulate în timp, ce conțin corpuri străine (mizerie, praf, funingine, ceară, diverse impurități organice, etc.), care se combină cu diverse substanțe chimice din mediu și formează un strat ce penetrază materialul pictural sau suportul; la un moment dat, acestea devin foarte aderente și nu mai pot fi îndepărtate decât cu laserul sau prin mijloace chimice și mecanice.

- Depunerile de murdărie care se ancrasează oxidativ și vernisul îmbătrânit fac imaginea iconografică greu lizibilă.

- Fisurile, craclurile, ridicările în acoperiș, pierderile de material pictural, etc., sunt efecte

inițiate de suport prin mișcări și modificări dimensionale sau prin deteriorări și degradări survenite în urma atacului insectelor xilofage. Atacul microorganismelor este facilitat de fluctuația factorilor de mediu, dar și de componența organică a materialelor constitutive, ce reprezintă o sursă de hrană pentru acestea.

- Deteriorările și degradările obiectelor de artă sunt caracteristice tipurilor de materiale din care acestea sunt confecționate, acestea fiind afectate în primă fază prin deteriorarea stării fizice, apoi prin degradarea naturii chimice.

- Fenomenul îmbătrânirii prezintă cazuistici foarte diverse deoarece, atât suporturile din lemn, cât și materialele picturale organice, au o sensibilitate crescută la factorii de mediu; acest fenomen se manifestă prin modificări structurale și estetice reversibile, până la cele ireversibile, aflate în colaps. Dacă nu se intervine prin operații de preservare-restaurare, modificările suportului duc la degradarea stratului pictural, cu efecte iremediabile/irreversibile.

- *Deteriorarea* se referă la afectarea stării fizice a obiectului de către factorii externi, în timp ce *degradarea* definește rezultatul unor procese chimice, termice, microbiologice sau radiative, care au loc la nivelul materialelor picturale sub influența luminii, temperaturii, umidității, poluanților și factorilor biotici.

- Fisurile și fracturile, schimbările dimensionale și de formă ale suportului, fragilizarea acestuia cu pierdere de material lemnos, pulverulența stratului pictural, dezvoltarea fungilor și a insectelor xilofage, sunt efecte la care valorile crescute ale umidității au o contribuție importantă.

- Cea mai dăunătoare sursă de *deteriorare biologică* este activitatea umană; se consideră categorii generale de *surse biologice ale deteriorării*: oamenii, rozătoarele, păsările, reptilele, fungii, bacteriile și insectele; dintre cei enumerați, șoarecii și șobolanii sunt un real pericol în spațiul muzeal și în depozite.

- Dintre efectele de suprafață foarte active, menționăm *craclurile*, care se formează ca urmare a incompatibilității dintre diversele componente ale straturilor de preparare și cele de culoare, respectiv cracluri de natură fizico-chimică, precum și cracluri formate în urma proceselor de îmbătrânire a diferitelor componente, *cracluri premature* sau timpurii, ca efect al unei tehnici greșite (uscări sau peliculizări defectuase).

### **Materiale și procedee de consolidare, curățare, restaurare și revernizare**

- Pentru realizarea obiectivelor privind preservarea și restaurarea picturilor vechi, conservatorii utilizează atât materiale și metode tradiționale, cât și noi materiale și tehnologii ecologice, non invazive sau cu impact minim asupra mediului și a operatorului.

- Când ne referim la activitățile de preservare, se au în atenție cele două subdomenii lucrative: *preservarea pasivă* sau *preventivă* implicând măsuri și mijloace ce acționează asupra mediului înconjurător (*climatizarea, protecția și întreținere*) și cea *activă* sau *profilactică* care se aplică direct pe pictură. Deci, primul subdomeniu cuprinde un ansamblul de activități indirecte, care au rolul de a întârzia sau preveni deteriorarea și degradarea picturilor prin crearea condițiilor optime de etalare, înmagazinare/depozitare, manipulare, transport, luare de măsuri împotriva focului, inundațiilor, cutremurelor, prăbușirilor, antifurt, vandalisme etc., în funcție de vechime, valoare, stare de conservare și alte caracteristici legate de funcțiile, importanța și rolul lor social. În schimb, cel de al doilea subdomeniu, cel *activ, profilactic* sau *efectiv*, care are rol curativ, constă în acțiunea directă asupra bunului cultural în scopul înlăturării deteriorărilor și degradărilor prezente, dar și întârzierea celor viitoare, cu potențial de activare, folosind o serie de intervenții de stopare a efectelor evolutive prin consolidare, injectare, peliculizare etc.

- Activitatea de restaurare este întotdeauna urmată sau asociată operațiilor de preservare. Aceste intervenții (preliminare sau definitive) sunt făcute înaintea restaurării, în timpul restaurării sau după aceasta pentru prevenirea, încetinirea, sau stoparea proceselor de

destrucție a elementelor constitutive sau de alterare a materialelor componente pentru a oferi unei picturi o viață cât mai lungă, în forma cât mai apropiată de cea inițială.

- Ireversibilitatea proceselor chimice și biochimice din structura picturilor vechi de patrimoniu motivează importanța acordată *climatizării* în raport cu oricare alte măsuri de protecție și intervenție.
- În operațiile preliminare de consolidare și preservare profilactică, numărul de procese și operații folosite va fi în funcție de mărimea picturii, starea de conservare, vechime, valoare, dar și de urgențele impuse de intensitatea efectelor de deteriorare și degradare evolutive.
- Consolidarea reprezintă o intervenție prin care se redă rezistența fizico-mecanică a materialelor fragilizate, datorită atât deteriorărilor, cât și degradărilor.
- Deci, prima intervenție aplicată unei picturi, în cazul craclurilor și a lacunelor dinamice sau a altor elemente de structură mobile, a căror mișcări, jocuri sau deplasări pot conduce la apariția zonelor lacunare (lipsuri de material), va fi *consolidarea preventivă*.
- La curățarea suprafeței picturii de murdărie și îndepărtarea repictărilor, după operația preliminară de consolidare, se va face dezinsecția și dezinsecția, apoi consolidarea definitivă, urmată de curățare, cu devernizare parțială a zonelor afectate ireversibil și intervențiile de reintegrare structurală și cromatică ca în final pictura să fie revernisată.
- În aceste activități se va face o diferență netă între "*refacere*" și "*adăugare*", considerând "*refacerea*" o intervenție făcută pentru a *reconstitui* opera, înlocuind vechiul cu noul, într-o manieră de a nu le putea distinge, pe când *adăugarea* va dezvălui lipsurile în urma completării operei.
- Pentru a realiza o curățare optimă prin spălare cu dispersii, care să îndepărteze doar murdăria sau repictările nedorite, se va aplica diferențiat pe zone *testul de spălare*, prin utilizarea amestecurilor de solvenți și a unor aditivi cu capacitate bună de udare, emoliere și spălare.
- Selectarea materialelor specifice pentru anumite intervenții, ține cont în primul rând de natura chimică a materialelor și de starea lor de conservare. În acest protocol, neaparat se are în atenție vechimea și valoarea patrimonială, locul/poziția și rolul picturii într-o colecție sau pentru comunitate (picturi inestimabile sau de tezaur, picturi reprezentative, picturi simbol etc.).
- În aplicarea operațiilor de curățare a picturilor vechi, se respectă următoarele principii *fundamentale de etică ale conservării și restaurării științifice*:
  - *minima intervenție*, de fapt o acțiune limitată, care să confere *maximum de eficiență*, fără a leza integritatea picturii;
  - *oportunitatea intervenției*, dacă este neaparat necesară și limitele la care se va opera;
  - *lizibilitatea*, prin care orice parte adăugată sau luată în timpul intervenției trebuie să fie distinctă de cele originale, fără a deranja estetica și imaginea de ansamblu a picturii fie prin delimitări virtuale sau prin zone martor înaintea intervenției.
  - *compatibilitatea* se realizează pe baza unui studiu preliminar de compatibilizare dintre *materialele originale și cele utilizate în operațiile de curățare*.
- Pentru îndepărtarea unei murdării sau a unei repictări nedorite alături de sistemele mecanice se folosesc și cele umede, care implică un *protocol experimental suplimentar* de cel utilizat în alegerea sistemului de curățare principal, așa-numitul *test de curățare*.
- Pentru îndepărtarea murdăriei sau a altor depuneri prin curățare umedă se va aplica testul de spălare, pentru a selecta dispersia optimă și cu specificitate înaltă pentru o anumită cazuistică.
- Testele de trebuie făcute de fiecare dată, pentru toate tipurile de policromii deoarece în multe cazuri acestea nu reacționează la fel.
- În prezent, sistemul care se folosește din ce în ce mai mult este cel pe bază de surfactanți și geluri decapante, care nu penetrează în substratul pictural, având o acțiune strict pe murdăria de pe suprafața policromă.

- O metoda modernă de curățare este folosirea unui hidrogel de tip nanosistem magnetic dispersiv, care poate fi refolosit după uscare, reducând astfel reziduurile toxice. O altă metodă propusă pentru curățarea ecologică sunt lichidele ionice (LI), compuse din cationi și anioni organici cu structuri complexe, neinflamabili și cu o bună stabilitate termică.

- Curățarea cu laser este una dintre cele mai delicate aplicații practice, care necesită multă atenție, îndemânare și un studiu aprofundat privind indentificarea materialelor picturale. Implicarea laserului în curățarea picturilor sunt două mari direcții de utilizare și anume:

- curățare cu laser a suprafețelor policrome;
- decontaminarea picturilor vechi.

- Pentru consolidarea stratului pictural se folosesc frecvent lianți naturali datorită adezivității și capacității lor de penetrare, se recomandă utilizarea liantului folosit de autor, sau a unui liant cu proprietăți asemănătoare.

- Cel mai utilizat liant de origine animală este cleiul de sturion, acesta are o capacitate mare de penetrare, nu modifică cromatica picturii și permite orice intervenție ulterioară de conservare-restaurare, vâscozitatea cleiului de sturion este mai scăzută, ceea ce permite o penetrare mai rapidă la substrat și o flexibilizare a stratului pictural desprins.

- Scopul restaurării estetice se va putea considera atins atunci când rezultatul reintegrării va însuma toate valorile care se regăsesc în opera respectivă, dar care în același timp nu va fi diferit de aspectul inițial al acesteia.

- *Reintegrarea sau retușul* unei picturi este un ansamblu de operații estetice, care se realizează după curățirea acesteia și care au drept scop redarea integrității și armoniei imaginii picturale.

- Metodele de realizare a integrării și reintegrării cromatice a lacunelor utilizându-se tehnicile cunoscute (*velatura, ritocco, tratteggio și pointilismul sau mimetica*) au fost gândite ca formule bine definite cu scopul de a marca intervenția nouă – a restauratorului, astfel limitând posibilitatea unor integrări fanteziste.

- Tehnica *tratteggio*, a fost dezvoltată ca fiind un mijloc de a evita falsurile și de a recupera unitatea pierdută într-o operă de artă deteriorată, păstrând modificările provocate de trecerea timpului.

- Lacunele din stratul pictural sunt integrate prin *velatura* sau *ritocco*, tehnici prin care se respectă principiul intervenției minime și tonurile utilizate sunt griuri neutre, transparente, cu o intensitate redusă, sub nivelul picturii originale, pentru a fi diferențiat și pentru atenuarea contrastului creat de acestea în câmpul stratului pictural.

- Pointilismul poate duce la o reintegrare diferențiată sau iluzionistă întrucât ține cont de, suprafața picturală originală sau de textura suportului în sine, de mărimea și distanța punctelor.

- Revernizarea finală a tabloului, după retuș, este o operație dificilă, ce trebuie realizată cu mare atenție, vernisul aplicat pe tablou după uscarea retușului trebuie să joace un rol de protecție, fără strălucire, pentru a răspunde celor două exigențe, al protecției și al aspectului lipsit de strălucire, adesea se execută o dublă vernisare: primul strat asigură protecția lucrării, iar al doilea strat reglează aspectul mat al acesteia.

### **Metode și tehnici utilizate în determinarea stării de conservare și în evaluarea eficienței operațiilor de curățare și preservare a picturilor vechi**

Stabilirea naturii chimice a derivaților extrași din diferite plante, folosiți în intervențiile de preservare, respectiv a naturii chimice și a stării de conservare a materialelor componente a unei picturi vechi, înainte și după operațiile de preservare – restaurare, se face pe baza unui protocol analitic de investigare științifică prin implicarea unor tehnici moderne para-destructive, care fac uz de: metode spectrale și radiative (UV, Vis, IR, XR etc.), metode chimice de separare și identificare a componentelor unui amestec, reacții de colorare specifice pentru anumiți componenți și altele. Pe baza acestui protocol analitic, selectarea unor metode

moderne de analiză prin sistemul de coasistare și coroborare între tehnici disciplinare, se pot reliefa următoarele concluzii:

- Aspectele teoretice abordate în acest capitol vizează în primul rând stabilirea unor *relații de complementaritate (coroborare și coasistare) și interdisciplinaritate* între diversele *tehnici de analiză*, în vederea realizării unui protocol experimental cu implicație în studiul *naturii chimice, structurii fizice* și a unor *caracteristici* ale diverselor materiale implicate în intervențiile de consolidare, preservare și restaurare;

- O serie de analize instrumentale, cum ar fi: gaz-cromatografia, micro-FT-IR și spectrometria de masă furnizează date importante în ceea ce privește identificarea și caracterizarea chimică și fizică a constituenților din materialele pentru preservare-restaurare și din structura picturilor, apoi analizele stratigrafice la microscopul optic, microscopul electronic de scanare și analizele microchimice pe secțiuni (sau „staining tests”) contribuie la stabilirea locului și rolului precis a diverselor materiale utilizate;

- Plecând de la analiza stratigrafică a straturilor picturale, cuplată cu analizele „staining tests” efectuate pe secțiuni, se obțin informații preliminare asupra prezenței anumitor materiale, respectiv identificarea clasei de apartenență și localizarea lor stratigrafică. Aceste date permit prelevarea precisă a unor micro-probe pentru analize instrumentale specifice, cum ar fi: microscopia electronică de scanare cuplată cu spectroscopia de dispersie de raze X (SEM-EDX), gaz-cromatografia pirolitică, spectroscopia FTIR și micro-FT-IR, precum și analiza colorimetrică. Astfel, de exemplu, o analiză cu ajutorul tehnicilor de tipul IR (FTIR) și micro-FTIR/ATR-FTIR pentru un liant din preparația unei picturi vechi va permite o caracterizare a naturii și compoziției chimice, stabilind cu precizie natura lianților;

- Un avantaj de mare utilitate practică, constă în faptul că plecând de la o prelevare selectivă, analizele prin tehnicile de mai sus, furnizează informații care se pot coasista din punct de vedere experimental pentru o riguroasă caracterizare chimică și fizico-structurală;

- În cazul unei picturi vechi, cu o succesiune determinată a straturilor picturale, stratigrafia poate indica zona cu caracteristicile sale specifice, observate la microscop, în care se găsește materialul ce se analizează prin SEM-EDX, spectrofotometrie FT-IR și gaz-cromatografie pirolitică, în vederea identificării naturii sale chimice. De exemplu, un clei animal, identificat prin gaz-cromatografie cu ajutorul „markerilor” specifici se poate găsi în preparație, dar și în stratul pictural ca liant, cât și ca strat intermediar;

- Analiza prin spectroscopie FTIR permite pe lângă evidențierea prezenței în materialele picturale a unor componenți lipidici și proteici degradați și a componentelor lor de degradare;

- Prin analiza colorimetrică a picturilor se urmărește atât evaluarea gradului de curățare a murdăriei aderente, cât și evidențierea intervențiilor posterioare punerii în operă, a unor intervenții recente de reintegrare, autentificarea unor pigmenți, determinarea omogenității nuanțelor sau armoniei culorilor, a contrastelor și tonurilor, a formulelor și temperaturii culorilor, compatibilitatea noilor materiale picturale cu tehnicile artistice vechi tradiționale. Această metodă permite evidențierea faptului că policromia de suprafață, în urma îmbătrânirii prin variația de umiditate și temperatură, la probele netratate, prezintă o abatere cromatică mai pronunțată decât la cele tratate;

- Din practica noastră se confirmă importanța tehnicilor non-invazive pentru selectarea noilor materiale și procedee moderne de preservare – restaurare, începând cu intervențiile de curățare, până la cele de restaurare prin operații delicate, sub aspectul complexității proceselor operante, în scopul de a respecta pe deplin principiul minimeii intervenții. Aceste aspecte s-au dovedit a fi deosebit de utile în faza preliminară a intervențiilor de preservare restaurare, când se vizează obținerea unui profil mai detaliat al unei picturi și un o mai bună caracterizare a materialelor superficiale, cu evaluarea stării lor de conservare, utilizată în elaborarea unui protocol de lucru pentru operațiile de consolidare, curățare, preservare, restaurare, vernisare și etalare;

- De asemenea, aceste tehnici permit identificarea derivaților extrași din diverse esențe



de lemn cu rezistență crescută la atacul insecto-fungic, folosiți în soluții de preservare a picturilor vechi pe suport de lemn.

### **Studiul extractelor din lemn de tec cu potential ridicat de stopare a atacului insecto-fungic la artefacte vechi**

Utilizarea derivaților extrași din pudreta de tec reprezintă o alternativă naturală pentru tratamentele de preservare a lemnului vechi pus în operă, care trebuie studiată temeinic. Mai mult, această aplicație adăugă valoare deșeurilor generate în prelucrarea lemnului de tec și aduce o contribuție la reducerea impactului asupra mediului, legat de gestionarea, eliminarea și reciclarea convențională a artefactelor tratate.

Cercetările realizate în această lucrare, au la bază pe lângă un studiu de literatură bine aprofundat și o serie de experimente privind utilizarea în operațiile de extracție a derivaților organici cu activitate insecto-fungică a unui număr mai mare de solvenți, dintre care s-au selectat trei (acetona, alcool etilic și alcool izopropilic). Întru-cât scopul lucrării este legat de identificarea unui număr cât mai mare de principii active insecto-fungice și de evaluare a capacității de extracție, în experiment s-a luat și un amestec de acetona cu alcool izopropilic, care s-a dovedit a avea capacitatea cea mai mare de extracție.

Pe baza datelor obținute se desprind următoarele aspecte:

- Lemnul de tec, face parte din grupul esențelor exotice foarte rezistente la atacul biotic, care conține un număr mare de principii bioactive, cu activitate insecto-fungică;
- În procesele de preservare a artefactelor vechi de patrimoniu, acesta se folosește ca atare, sub forma furnirelor utilizate la placarea zonelor, care nu afectează integritatea și estetica, dar și sub forma unui sistem sinergic de derivați organici extrași, utilizați ca dispersii sau emulsii, aplicate prin injectare, peliculizare sau adsorbție prin imersie;
- Pentru evaluarea naturii chimice a derivaților organici și a capacității de extracție a acestor solvenți s-a implicat coroborarea dintre două tehnici instrumentale SEM-EDX și GC+MS;
- Prin analiza SEM-EDX s-au obținut o serie de date care au permis evaluarea texturii, morfologiei și distribuției componentelor anatomo-structurale ai fibrelor lemnoase de tec în două secțiuni (radială și tangențială), alături de uniformitatea și morfologia amestecului de derivați organici din extractele evaporate;
- În secțiune radială, microfotografia SEM oferă o detaliere a componentelor anatomo-structurale (fibre, canale rezinifere sau gumifiere, celulele de rezervă parenchimaticice etc.), pe când în secțiune longitudinală sunt vizibile doar aranjamente orientate din fibre cu defectele lor;
- Amestecul de derivați organici obținut prin evapoarea extractelor, se prezintă sub forma unor rășini lucioase, slab colorate în galben-maroniu, cu dispunere uniformă a unor componente solidificați diferențiat la evaporarea solventului, sub formă de glomerule și microalveole, unele fiind sparte;
- Compoziția elementală în procente gravimetrice (%) diferă în cele două secțiuni pentru toate elementele chimice identificate, exceptând magneziul care prezintă concentrațiile aproximativ egale și clorul care apare în ambele secțiuni.
- În cele două secțiuni (R) și (L) apare o inversiune la carbon și oxigen, respectiv o diminuare de cca doua ori pentru siliciu și de patru ori pentru aluminiu, cu inversare din nou la calciu de cca doua ori. Acestea sunt puse pe seama distribuției diferite pe suprafața analizată a componentelor chimici;

### **Procedeeu de preservare a picturilor, artefactelor policrome și poleirilor vechi**

Prima invenție are la bază o compoziție și un procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi, care folosește o nanodispesie coloidală, pe bază de petrol roșu de Câmpeni, soluție alcoolică de amestec propolis și tanin și extract alcoolic din lemn de tec, în rapoartele volumetrice de 90:6:4 = petrol roșu de Câmpeni:nanodispesie

etanolică de propolis 20% și tanin natural sau artificial 40%:extract alcoolic de lemn de tec 10%.

### **Procedeu de stopare a atacului insecto-fungic**

A doua invenție care se referă la un procedeu de stopare insecto-fungică la artefactele vechi din lemn, care pentru a elimina efectele evolutive de deteriorare a stării fizice a elementelor structural-funcționale și de degradare a naturii chimice a materialelor componente ale artefactelor se folosește un principiu activ sub două forme: furnir și pudră fină (1,0...1,5 mm), primul aplicat prin procesul de furniruire a suprafețelor nepictate, în prealabil curățate, consolidate și chituite, iar al doilea sub formă de peliculogen aplicat pe aceleași suprafețe ca în primul caz.

Rezultatele experimentale fac obiectul a 13 lucrări științifice publicate (ANEXA I), după cum urmează: 1 ISI internaționale, 10 Lucrări în Reviste și Volume BDI (Academic Google): și 2 patente, alături de 10 comunicări la diverse manifestări științifice internaționale sau naționale. Lucrările proprii au fost citate în reviste ISI de 4 ori și autocitate de 2 ori.

### **Bibliografie selectivă**

1. Aboaba, S.; Akande, A.; Flamini, G. (2013), *Chemical constituents, toxicity and antimicrobial activities of the essential oil from the leaves of Tectona grandis*, **Bio Technology**, **61**, 16795-16798.
2. Accardo, G.; Vigliano, G., (1989), **Strumenti e materiali del restauro. Metodi di analisi, misura e controllo**, Ed. Kappa, Roma.
3. Adrover, G.I., (2001), *Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali*, **Collana i Talenti**, Il Prato, Padova.
4. ALBERS, J. (2007). *La interacción del color*. Madrid: Alianza Editorial.
5. Aldrovandi, A.; Picollo, M., (2001), *Metodi di documentazione e indagini non invasive sui dipinti*, **Collana i Talenti**, Il Prato, Padova.
6. Coats, A.W.; Redfern, J.P., (1964), *Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data*, **Nature**, **201**, pp. 68-69.
7. **Colbu, D.-E.**; Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, A.V.; Colbu, G.; Sandu, I.G. (2020b), *Procedeu de prezervare a picturilor, artefactelor policrome și a poleirilor vechi*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 12th edition, 21 May 2020, Iasi, Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations, (Editors: I.G. Sandu, I. Sandu and A.S. Ciornei), Ed. PIM, pp. 112-131.
8. **Colbu, D.-E.**; Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.C.A.; Colbu, G.; Sandu, I.G.; Colbu, N.; Sandu, A.V. (2019a), *Compoziție și procedeu de insectofungicizare și hidrofobizare a artefactelor din lemn vechi*, **Dosar OSIM Nr.A00271/03.05.2019**.
9. **Colbu, D.-E.**; Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.C.A.; Ghavidalesfahlan, A.; Colbu, G.; Sandu, I.G.; Colbu, N.; Sandu, A.V. (2020a), *Procedeu de stopare a atacului insectofungic la artefactele vechi din lemn*, **Dosar OSIM Nr.A00248/08.05.2020**.
10. **Colbu, D.-E.**, Colbu, G., (2016), *Techniques of representation of conservation of mural painting*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context, International Workshop, EUROINVENT**, 19-21 May, 2016, Iasi, Ed. StudIS, Iasi, (ISBN: 978-606-775-211-3), pp. 571-578.
11. **Colbu, D.-E.**, Iurcovschi, C.T., Nica, L., Pruteanu, S., Paduraru, M., Tanasa, P.O., Vasilache, V., Sandu, I., (2018), *Procedee moderne utilizate în curățarea picturilor vechi, înnegrite de negura timpului*, **EUROINVENT - INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 10th edition, 17 May 2018, Iasi, **Topics: Cultural Heritage Conservation – A New Era, Intellectual & Industrial Property** (Editors: Ioan Gabriel SANDU and Ion SANDU), Ed. PIM, pp. 99-113.
12. **Colbu, D.-E.**, Iurcovschi, C.T., Sandu, I., Vasilache, V., (2019b), *Investigarea artefactelor vechi de patrimoniu prin implicarea de tehnici moderne*, **EUROINVENT - International Workshop**,

- Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**, 11th edition, 16 May, Iasi, **Topics: Scientific Inquiries through Elective Elaborations**, (Editors: I.G. SANDU, I. SANDU and A.S.Ciornei), Ed. PIM, pp. 47-60.
13. **Colbu, D.-E.**, Iurcovschi, C.T., Sandu, I., Vasilache, V., Sandu, A.-V., (2017a), *Tehnologii moderne de prezervare-restaurare a picturilor vechi*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context, International Workshop, EUROINVENT**, 25-27 May, Iasi, pp. 599-609.
  14. **Colbu, D.-E.**, Pruteanu, S., Iurcovschi, C.T., Sandu, I., Vasilache, V., Sandu, I.C.A., (2017b), *Tehnologii moderne de curatare a picturilor in ulei, tempera si a picturii murale*, **Al XI-lea Simpozion International CUCUTENI 5000 REDIVIVUS. Stiinte exacte si mai putin exacte**, (Universitatea Tehnica a Moldovei, 15-19.09. 2016, Chişinău, Comunicare in plen, 16.09.2016, ora 14.40-15.00, p. 11) Ed. Tehnica-Info (ISBN 978-9975-63-420-5; CZU 930 85+94(=135.1) 378.662(082)C 93), Chisinau, pp. 106-114.
  15. **Colbu, D.-E.**, Pruteanu, S., Iurcovschi, C.T., Sandu, I., Vasilache, V., Sandu, I.C.A., (2015), *Procedee de curăţare şi prezervare a picturilor vechi*, **ACTA MOLDAVIAE MERIDIONALIS**, (ISSN 0257-7372), **36**, pp. 437-447.
  16. Colombini, M.P.; Fuoco, R.; Muscatello, B.; Marra, F., (1995); *Impiego di materiali di riferimento nell'identificazioni dei leganti proteici in manufatti pittorici antichi*, **XII Congresso Nazionale di Chimica Analitica**. Il ruolo della chimica analitica per la salute e l'ambiente, Universita degli Studi di Firenze.
  17. Cordaro, M.; Borrelli, E.; Santamaria, U., (2000), *Il problema della misura del colore delle superfici in ICR: dalla colorimetria tristimulo alla spettrofotometria di riflettanza*, **Colorimetria e Beni Culturali**, Collana Quaderni di ottica e fotonica, 6 SIOF, Centro Editoriale Toscano, Firenze, p. 5.
  18. Sandu I., (1997), *Evidenţierea şi procesarea efectelor destructive din structura obiectelor de patrimoniu cultural*, **Ştiinţa, tehnica şi arta conservării patrimoniului cultural**, supliment al Analelor Ştiinţifice ale Universităţii "Al.I. Cuza" Iaşi, vol. I , p. 39;
  19. Sandu, I.; Ardeleanu, E.; Sandu, I.G., (2004), *Methods And Elements Applied In The Authentication Of The Artworks*, Scientific Annals of "Al. I. Cuza" University, Iaşi, **Theology Series**, **9**, pp. 521- 532.
  20. Sandu, I., Sandu, I.C.A., Vasilache, V., Geaman, M.L., (2006), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. IV, Determinarea starii de conservare şi restaurare a picturilor de şevalet**, Ed. Performantica, Iaşi, pp. 11-134; 198-199.
  21. Sandu I., Lupascu T., Sandu I.C.A., Luca C., Sandu I.G., Vasilache V., Hayashi M., Ciobanu M., (2008), *"New method for the evaluation of the characteristics on the old wood used in preservation process and authentication"*, in Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference Advances Materials and Systems ICAMS 2008, Bucureşti, 23 – 24 oct., pp. 490-494;
  22. Sandu I., (2007), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**. vol. V. Identificarea materialelor picturale, Ed. Performantica, Iaşi, pp.744 - 778;
  23. Sandu, I., (2008a), **Deteriorarea şi degradarea bunurilor de Patrimoniu Cultural**, Vol I. *Materiale organice*, Ed. Universităţii Alexandru Ioan Cuza Iaşi;
  24. Sandu, I., (2008b), **Degradation and Deterioration of the Cultural Heritage**, Vol. II,"Al.I.Cuza" University Publishing House, (ISBN 978-973-703-341-3/978-973-703-343-7), Iaşi.
  25. Sandu, I., (2008c), **Deteriorarea şi degradarea bunurilor de Patrimoniu Cultural**, vol I şi II, Ed. Universităţii „Al. I. Cuza” Iaşi.
  26. Sandu, I., (2009), **Deteriorarea şi degradarea bunurilor de patrimoniu cultural. Bunuri din materiale organice** , Vol. II, Univesitatea Al. I. Cuza, ISBN: 978-973-703-343-7.
  27. Sandu, I., Luţă, N., Sandu, I.C.A., Petreuş, O., Sandu, I.G., Vasilache, V., Sandu, A.V., (2006), *Implicarea lemnului la punerea în operă a bunurilor de patrimoniu cultural. Tipologii şi cazuistici*, **Proceedings of the XVIIIth International Conference „Advanced Inovative Researchs and Technologies"**, Ed. Performantica (ISBN 978-973-730-231-1), Iaşi, pp. 207-220.
  28. Sandu, I., Vasilache, V., Sandu, I.C.A., Hayashi, M., (2010), *A New Method of Determining the Normal Range of Hydric-Equilibrium Variation in Wood, with Multiple Applications*, **Revista de Chimie**, **61**(12), pp. 1212-1218.
  29. Sandu, I.; Brânzică, M.; Sandu, I.G., (2009b), **Scientific Conservation of the Stone Monuments**,"Al.I.Cuza" University Publishing House, Iaşi.

30. Sandu, I.; Hayashi, M.; Sandu, I.C.A., (2007a), *Evaluation Of Some Physical-Structural And Chemical Characteristics With Chronological Evolution For Old Wood For Authentication, Proceedings of the II<sup>nd</sup>, International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova, Achievements and Perspectives of Modern Chemistry, Chişinău, p. 145.*
31. Sandu, I.; Lupaşcu, T.; Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I.G.; Vasilache, V.; Hayashi, M.; Ciobanu, M., (2008), *New Method For The Evaluation Of The Characteristics On The Old Wood Used In Preservation Process And Authentication, Proceedings of the 2nd International Conference Advances Materials and Systems - ICAMS, Certex, Bucharest, pp. 490-494.*
32. Sandu, I.; Lupaşcu, T.; Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Vasilache, V.; Sandu, I.G.; Hayashi, M.; Sandu, A.V.; Ciobanu, M., (2008), *Method for detemining the normal range of variation of hydric equilibrium*, Patent MD5651G2/15.07.
33. SANDU, I.; SANDU, I. G., (2005A), **ASPECTE MODERNE PRIVIND CONSERVAREA BUNURILOR CULTURALE, VOL. I, NOMENCLATURĂ, TIPOLOGII ŞI CAZUISTICI**, ED. PERFORMANTICA, IAŞI, P. 14
34. Sandu, I.; Sandu, I.C.A., (2002), **Chimia Conservării şi Restaurării, vol. I şi II**, Ed.Corson, Iaşi, pp. 765-817.
35. Sandu, I.; Sandu, I.C.A., (2002b), **Chimia Conservării şi Restaurării, vol. I si II**, Ed.Corson, Iaşi, pp. 765-817.
36. Sandu, I.; Sandu, I.C.A., (2002b), **Chimia Conservării şi Restaurării, vol. I si II**, Ed.Corson, Iaşi, pp. 765-817.
37. Sandu, I.; Sandu, I.C.A., (2002b), **Chimia Conservării şi Restaurării, vol. I si II**, Ed.Corson, Iaşi, pp. 765-817
38. Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; Sandu, I.G., (2002a), **Colorimetry in art**, Iaşi, Corson, p. 430.
39. Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; Sandu, I.G., (2002d), **Procesarea efectelor de degradare şi de deteriorare a monumentelor, Monomentul. Tradiţie şi Viitor, vol. II**, Ed. Junimea, Iaşi.
40. Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; van Saanen, A., (1998a), **Expertiza ştiinţifică a operelor de artă. vol. I. Autentificarea, stabilirea paternităţii şi evaluarea patrimonială**, Ed. Trinitas, Iaşi.
41. Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V.; Geaman, M.L., (2006a), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. IV, Determinarea starii de conservare şi restaurare a picturilor de şevalet**, Ed.Performantica, Iaşi, pp. 11-134; 198-199.
42. Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V.; Geaman, M.L., (2006a), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. IV, Determinarea starii de conservare şi restaurare a picturilor de şevalet**, Ed.Performantica, Iaşi, pp. 11-134; 198-199.
43. Sandu, I.; Sandu, I.G., (2005), **Aspecte Moderne Privind Conservarea Bunurilor Culturale, Vol. I, Nomenclatură, Terminologie şi Cazuistici**, Ed. Performantica, Iaşi, p. 14.
44. Sandu, I.; Sandu, I.G., (2005a), **Aspecte Moderne Privind Conservarea Bunurilor Culturale, Vol. I, Nomenclatură, Terminologie şi Cazuistici**, Ed. Performantica, Iaşi, p. 14.
45. Sandu, I.; Sandu, I.G., (2005a), **Aspecte Moderne Privind Conservarea Bunurilor Culturale, Vol. I, Nomenclatură, Terminologie şi Cazuistici**, Ed. Performantica, Iaşi, p. 14.
46. Sandu, I.; Scutăriţa (Gherman), L.G.; Cristache, M.; Hayashi, M.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V., (2013 a), *Applications of the normal range of hydric-equilibrium variation in old wood*, **PROLIGNO**, 9(4), pp. 276-281.
47. Sandu, I.; Suliţanu, N.; Dima, A.; Sandu, I.C.A.; Sandu, I.G., (2003), *Interdisciplinary Processing Of The Degradation And Deterioration Cumulative Effects. I. Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium of World Heritage Cities (OWHC)*, Ed. Technograph, Priftis, Rhodes, Grecee,
48. Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.C.A.; Hayashi, M., (2010a), *A New Method Of Determining The Normal Range Of Hydric-Equilibrium Variation In Wood, With Multiple Applications*, *Revista de Chimie (Bucharest)*, 61, pp. 1212-1218.
49. Sandu I.C.A., (2000), **Principii fundamentale de teoria conservării şi restaurării**, Ed. Corson, Iaşi;
50. Sandu, I.C.A., (2003d), *Cercetarea proceselor de îmbătrânire ale materialelor organice din structura picturilor vechi, pe suporturi cu straturi de preparaţie*, **Teză de doctorat**, Universitatea Tehnica „G. Asachi” Iasi; Coordonator ştiinţific prof. dr. C. Luca.
51. Sandu I.C.A.; Bracci S.; Sandu I.; Lobefaro M., (2009), *IntegratedAnalyticalStudy for the*

- Authentication of Five Russian Icons (XVI—XVII centuries)*, **Microscopy Research and Technique**, **72**, pp. 755-765.
52. Sandu, I.C.A., Hayashi, M., Vasilache, V., Cozma, D.G., Pruteanu, S., Urma, M., Sandu, I., (2015), *Influence of Organic Solvents and Dispersions on Wooden Supports of Paintings*, **Revista de Chimie**, **66**(4), pp. 587-595.
  53. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I., (1999), *Studiul degradării suporturilor din pânză ale picturilor, prin îmbătrânire artificială*, **Revista de Chimie**, **50**(12), p. 902.
  54. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I., (2000), *Study On The Compatibility Between The Old Artistic Techniques And The New Materials And Methods For The Conservation - Restoration Processes Inventations. I. Theoretical Aspects*, **Revista de Chimie (Bucharest)**, **51**, pp. 532-542.
  55. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I.; Atyim, P., (2001a), *Research Regarding The Soft Wood Support Degradation Evaluation In Old Paintings, Using Preparation Layers. I. Chemical Composition And Technical Analysis*, **Revista de Chimie (Bucharest)**, **52**, pp. 46-52.
  56. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I.; Pohonțu, M., (2001b), *Research regarding the soft wood support degradation evaluation in old paintings, using preparation layers. II. IR and FTIR Spectroscopy*, **Revista de Chimie (Bucharest)**, **52**, pp. 409-419.
  57. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.G., (2002h), *Cercetări privind evaluarea îmbătrânirii suporturilor din lemn moale ale picturilor vechi cu straturi de preparare. III. Analiza termogravimetrică*, **Revista de Chimie**, **53**(9), p. 607.
  58. Sandu, I.C.A.; Luca, C.; Sandu, I.; Vasilache, V.; Sandu, I.G., (2002c), *Research Concerning The Evaluation Of The Ageing Of Some Soft Weed Supports Of Old Paintings With Preparation Layer. III - The Thermogravimetric Analysis*, **Revista de Chimie (Bucharest)**, **53**, 607-615.
  59. Sandu, I.C.A.; Sandu, I.; Luca, C., (2005), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, autentificarea și stabilirea stării de conservare a picturilor vechi de șevalet**, Vol. II., Ed. Performantica, Iași.
  60. Sandu, I.C.A.; Sandu, I.; Luca, C., (2005b), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. II Autentificarea și determinarea stării de conservare a picturilor de sevalet**, Ed. Performantica, Iași.
  61. Sandu, I.C.A.; Sandu, I.; Popoiu, P.; van Saanen, A., (2001), **Aspecte metodologice privind conservarea științifică a patrimoniului cultural**, Ed. Corson, Iași, p.16.
  62. Sandu, I.C.A.; Sandu, I.; Popoiu, P.; van Saanen, A., (2001c), **Aspecte metodologice privind conservarea științifică a patrimoniului cultural**, Ed. Corson, Iași, p.16.
  63. Sandu, I.G.; Sandu, I.; Dima, A., (2006), **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. III. Autentificarea și restaurarea artefactelor din materiale anorganice**, Ed. Performantica, Iași.
  64. Vasari, G., (1981), **Viețile celor mai renumiți arhitecți, pictori și sculptori italieni, de la Cimabue până în timpurile noastre** Ed. Sophia, București
  65. Vasilache V., Sandu I., Luca C., Hayashi M., Sandu A.V., (2008), *“Determination of the conservation state of old wood artifacts”*, **Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference Advances Materials and Systems ICAMS 2008**, București,
  66. Vasilache, V., (2009), *Noi materiale si procedee utilizate în conservarea lemnului policrom din bunurile de patrimoniu*, **Teza de doctorat**, Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași;
  67. Vasilache, V., Sandu, I.C.A., Pruteanu, S., Caldeira, A.T., Simionescu, A.E., Sandu, I., (2016), *Testing the cleaning effectiveness of new ecological aqueous dispersions applied on old icons*, **Applied Surface Science**, **367**, pp. 70-79
  68. Vasilache, V.; Sandu, I.; Luca, C.; Sandu, I.C.A., (2009a), **News concerning Scientific Conservation of the Old Polychrome Wood**, Ed. Univ. "ALI.Cuza", (ISBN 978-973-703-4779), Iași.
  69. Vasilache, V.; Sandu, I.; Luca, C.; Sandu, I.C.A., (2009b), **Noutăți în conservarea științifică a lemnului vechi policrom**, Ed. Universității Alexandru Ioan Cuza Iași, p. 282
  70. Vasile, C.; Călugăru, E.M.; Stoleriu, A.; Șabliovschi, M.; Mihai, E., (1980), **Comportarea termică a polimerilor**, Ed. Academiei R.S.R., București.