

**Institutul de Chimie Macromoleculară “Petru Poni”  
Iași, România**

**Interdisciplinary approaches for the  
analysis and protection of cultural  
heritage items**

**Abordări interdisciplinare în  
caracterizarea și protejarea unor  
obiecte de patrimoniu**

**Coordonator științific  
Acad. Bogdan C. Simionescu**

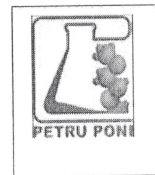
**Doctorand  
Oancea Andrei-Victor**

**Iași, 2020**





Academia Română  
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași



Nr. 6348/5 x 2020

Doamnei/Domnului.....

Vă facem cunoscut faptul că, în ziua de **29 octombrie 2020, ora 11:00**, în biblioteca Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată **„Abordări interdisciplinare în caracterizarea și protejarea unor obiecte de patrimoniu”, “Interdisciplinary approaches for the analysis and protection of cultural heritage items”** elaborată de chimist **Andrei-Victor Oancea**, în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

**PREȘEDINTE: Dr. Valeria Harabagiu**, Cercetător științific gradul I

Director al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC: Acad. Bogdan C. Simionescu**, Cercetător științific gradul I  
Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași

**REFERENȚI: Prof. Dr. Dana Ortansa Dorohoi**,  
Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași

**Dr. Arheol. Cornelia-Magda Lazarovici**, Cercetător științific gradul I  
Institutul de Arheologie din Iași

**Prof. Dr. Mircea Nicolae Palamaru**,  
Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași

În conformitate cu Regulamentul privind organizarea și desfășurarea doctoratului pentru acordarea titlurilor științifice în Academia Română, vă trimitem rezumatul tezei de doctorat, cu rugămintea de a ne comunica în scris aprecierile și observațiile dumneavoastră.

Cu această ocazie, vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

DIRECTOR

Dr. Valeria Harabagiu





*Dezvoltarea temelor de cercetare studiate în cadrul acestei teze de doctorat nu a fost posibilă fără contribuția și îndrumarea unor cercetători care mi-au oferit posibilitatea de a aborda un subiect care îmbină, într-un mod armonios, știința și frumosul.*

*Îi mulțumesc pe această cale conducătorul științific al lucrării **domnului Acad. Bogdan C. Simionescu**, care mi-a oferit posibilitatea de a alege și aborda un subiect atât de fascinant, patrimoniul cultural, în cadrul tezei de doctorat.*

*Cercetarea efectuată pe perioada studiilor doctorale nu ar fi fost posibilă fără sprijinul **dr. Mihaelei Oлару**, din ale cărei cunoștințe și expertiză am avut mult de învățat și care, prin exemplul ei, mi-a arătat calitățile la care fiecare cercetător ar trebui să aspire.*

*Aș vrea să îi mulțumesc, în același timp, lui **dr. George Bodî** care mi-a dat șansa de a lucra cu obiecte de o mare importanță culturală, fragmente de ceramică de Cucuteni.*

*Doresc să mulțumesc și colegilor mei de laborator, **dr. Cristi Ursu**, **dr. George Răsu** și **ing. Corneliu Coțofană**, care m-au sprijinit în activitățile mele de cercetare.*

*Mulțumesc colegilor din institut cu care am avut onoarea de a colabora.*

*Mulțumiri comisiei pentru amabilitatea de a evalua conținutul Științific al tezei de doctorat.*

*Mulțumiri Academiei Române pentru suportul financiar pe perioada parcurgerii stagiului de doctorat.*



## Cuprins

<b>Capitolul 1. Introducere 1</b>	<b>1</b>
<hr/>	
<b>1.1 Patrimoniul cultural</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Structura și compoziția picturilor</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Importanța picturilor pentru patrimoniul cultural</b>	<b>3</b>
<b>1.4 Factorii de degradare care afectează picturile</b>	<b>4</b>
<b>1.5 Structura și compoziția ceramicelor</b>	<b>4</b>
<b>1.6 Importanța ceramicelor pentru patrimoniul cultural</b>	<b>5</b>
<b>1.7 Factorii de degradare care afectează ceramicile</b>	<b>6</b>
<b>1.8 Tehnici spectroscopice folosite în studiul picturilor și obiectelor ceramice</b>	<b>6</b>
<b>1.8.1 Difracția cu raze X (XRD)</b>	<b>7</b>
<b>1.8.2 Spectroscopie de fluorescență de raze X (XRF)</b>	<b>11</b>
<b>1.8.3 Microscopie electronică de baleiaj cuplată cu spectroscopie de energie dispersivă de radiație X (SEM-EDS)</b>	<b>16</b>
<b>1.8.4 Spectroscopie în infraroșu (IR)</b>	<b>20</b>
<b>1.8.5 Spectroscopie Raman</b>	<b>25</b>
<b>1.8.6 Spectroscopia de fotoelectroni de raze X (XPS)</b>	<b>30</b>
<b>1.9 Materiale pentru conservare</b>	<b>32</b>
<b>1.10 Stadiul actual al tehnicii în domeniul materialelor de conservare pentru obiectele de patrimoniu din ceramică</b>	<b>34</b>
 <b>Capitolul 2. Domeniul și obiectivele tezei curente</b>	 <b>40</b>
<hr/>	
 <b>Capitolul 3. Analiza obiectelor din ceramică – Studiul unor fragmente ceramice de la situl arheologic Hoisești – la pod</b>	 <b>43</b>
<hr/>	
<b>3.1. Context</b>	<b>43</b>
<b>3.2. Condiții și parametri experimentali</b>	<b>44</b>
<b>3.3. Caracterizarea materiilor prime</b>	<b>44</b>
<b>3.4. Caracterizarea probelor ceramice de la Hoisești</b>	<b>53</b>
<b>3.5. Tehnologia folosită la producerea ceramicii de la Hoisești</b>	<b>61</b>
<b>3.6. Materiale de proveniență diferită</b>	<b>66</b>
<b>3.7. Prezența compușilor organici</b>	<b>51</b>

**Capitolul 4. Analiza de picturi de patrimoniu – studiul unor opere de artă create de Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian** 68

---

<b>4.1. Context</b>	<b>68</b>
<b>4.2. Condiții și parametri experimentali</b>	<b>69</b>
<b>4.3. Analiza pigmentilor și materialelor utilizate de Nicolae Grigorescu</b>	<b>70</b>
<b>4.4. Procese de degradare care au afectat picturile lui Nicolae Grigorescu</b>	<b>86</b>
<b>4.5. Analiza pigmentilor și materialelor utilizate de Ștefan Luchian</b>	<b>88</b>
<b>4.6. Procese de degradare care au afectat picturile lui Ștefan Luchian</b>	<b>99</b>
<b>4.7. Analiza comparativă a metodelor folosite de Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian în pictarea tablourilor</b>	<b>100</b>

**Capitolul 5. Tratament inovativ pentru conservarea obiectelor ceramice** 102

---

<b>5.1. Materiale și condiții experimentale</b>	<b>102</b>
<b>5.2. Sinteza noului material polimeric AMF</b>	<b>103</b>
<b>5.3. Aplicarea tratamentelor de conservare</b>	<b>103</b>
<b>5.4. Îmbătrânire accelerată cu lumină ultravioletă</b>	<b>104</b>
<b>5.5. Îmbătrânire accelerată în prezența ceții saline</b>	<b>105</b>
<b>5.6. Caracterizarea structurală a tratamentelor pentru conservare</b>	<b>105</b>
<b>5.6.1. Analize de RMN</b>	<b>105</b>
<b>5.6.2. Analize FTIR</b>	<b>110</b>
<b>5.7. Caracterizarea suprafeței prin tehnica Nano-FTIR</b>	<b>117</b>
<b>5.8. Morfologia suprafeței probelor ceramice pe care au fost aplicate tratamentele polimerice</b>	<b>122</b>
<b>5.9. Evoluția tratamentelor pentru conservare pe parcursul îmbătrânirii cu lumină ultravioletă</b>	<b>123</b>
<b>5.10. Evoluția morfologiei suprafeței</b>	<b>129</b>
<b>5.11. Evoluția variației de culoare</b>	<b>132</b>
<b>5.12. Evoluția valorilor unghiului de contact</b>	<b>135</b>
<b>5.13. Modificările structurale care au afectat tratamentele pentru conservare ca urmare a acțiunii luminii ultraviolete</b>	<b>138</b>
<b>5.14. Îmbătrânirea accelerată în prezența ceții saline a probelor ceramice</b>	<b>143</b>



---

**Introducere**

---

Patrimoniul cultural este expresia și întruchiparea modului de viață creat de către o comunitate și transmis din generație în generație și care include practici, obiceiuri, locuri, valori, obiecte și moduri de exprimare artistice. Patrimoniul cultural material este format din operele create de către civilizația umană care includ locuri de locuire, orașe, sate, structuri, clădiri, lucrări de artă, documente, obiecte de artizanat, mobilier, îmbrăcăminte, instrumente muzicale, bijuterii, obiecte religioase, funerare și rituale, scule, echipamente și mașini industriale.

Picturile sunt reprezentări bidimensionale ale unor obiecte, locuri, oameni sau idei abstracte, reale sau imaginare care sunt create prin aplicarea de vopsele pe o suprafață plană. Întrucât crearea lor implică folosirea de materiale multiple, picturile sunt susceptibile la degradarea datorată mai multor factori, inclusiv lumina, temperatura, umiditatea, poluanții atmosferici, șocul mecanic și creșterea bacteriilor, algelor, fungilor și a altor microorganisme. Obiectele ceramice de importanță culturală și istorică sunt obiecte pe bază de lut și silice, modelate într-o anumită formă și apoi arse la temperaturi ridicate. În timp ce obiectele ceramice sunt foarte stabile din punct de vedere chimic, degradarea lor se datorează în principal șocului mecanic, descompunerii fazelor metastabile formate în timpul arderii, prezenței sărurilor solubile și cristalizării apei în timpul înghețului.

Analiza picturilor și a obiectelor de ceramică este foarte dificilă datorită compoziției lor foarte eterogene și, prin urmare, necesită investigații complexe. În general, aplicarea unei singure metode spectroscopice nu este suficientă și este necesară o combinație de tehnici multiple pentru a elucida diferitele aspecte referitoare la structura și compoziția acestor artefacte.

Când vorbim despre artefacte și obiecte de muzeu, nu discutăm doar despre obiecte cu o mare valoare spirituală, culturală și istorică, ci și despre obiecte care există de sute, dacă nu chiar mii de ani, iar curatorii și specialiștii în conservare ar dori să le extindă perioada în care pot fi expuse cât mai mult posibil. Din acest punct de vedere, produsele comerciale normale utilizate

pentru repararea și repararea diferitelor obiecte nu pot fi folosite deoarece, în comparație, perioada în care acestea sunt eficace este efemeră. Astfel, atunci când ne referim la materiale pentru conservare, nu ne raportăm la un produs, ci la un tratament [70] care urmează un ciclu care cuprinde aplicarea, îmbătrânirea și îndepărtarea compușilor și care nu ar trebui să conducă la nicio schimbare a obiectului protejat.

Cercetarea în domeniul materialelor de conservare pentru ceramică este destul de limitată [75,76], cele mai multe studii urmărind doar investigarea unor proprietăți și nu analizarea interacțiunilor chimice dintre tratamentul de conservare și obiectul ceramic. Doar atunci când s-a avut în vedere conservarea unor obiecte de importanță culturală semnificativă, precum faianța portugheză și ceramica chineză de patrimoniu, au fost efectuate studii mai aprofundate [80,82,83].

Atât pe plan local, cât și în regiunea Moldovei, există o serie de situri și muzee de interes european și mondial, precum Complexul Muzeal Național Moldova și Muzeul Universității din Iași, Muzeul de Istorie și Arheologie Cucuteni și Muzeul de Artă Neolitică Cucuteni din Piatra Neamț, care adăpostesc obiecte de mare importanță pentru patrimoniul cultural românesc. Printre cele mai importante și mai cunoscute artefacte care fac parte din patrimoniul cultural românesc se numără ceramica Cucuteni, care impresionează atât din punct de vedere al calității, cât și al designului specific. Formele unice ale decorațiilor și modul caracteristic în care sunt reprezentate motive abstracte au fascinat atât arheologii, cât și lumea în general și oferă indicii despre modul în care oamenii preistorici au înțeles universul. Complexul Muzeal Național Moldova găzduiește, de asemenea, capodopere ale artiștilor români și străini, unele dintre ele fiind parte integrantă a tezaurului României. Printre cele mai importante opere de artă prezentate în colecția muzeului se numără și picturile a doi dintre cei mai importanți artiști români, Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian. Cei doi maeștri au contribuit foarte mult la dezvoltarea picturii românești, atât prin stilul, cât și prin teme abordate și au contribuit la crearea identității și culturii române în ansamblu. Studiul ceramicii de Cucuteni și al picturilor lui Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian ar îmbogăți cunoștințele pe care le deținem despre patrimoniul cultural românesc.

Teza actuală, „Abordări interdisciplinare în caracterizarea și protejarea unor obiecte de patrimoniu” este împărțită în 6 capitole, include o parte introductivă și o parte care conține rezultate originale. Teza ocupă 170 de pagini și conține 47 figuri, 14 tabele și 225 referințe.

Capitolul 1 prezintă concepte relevante despre patrimoniul cultural, detaliază structura, importanța și fenomenele de degradare care afectează picturile și obiectele de ceramică, se menționează cele mai importante tehnici de analiză utilizate în studiul ceramicii și picturilor și cele mai recente studii pe această temă, introduce criteriile referitoare la materialele de conservare și se revizuiesc cele mai importante articole despre materiale de conservare pentru obiecte de ceramică. Capitolul 2 expune domeniul și obiectivele tezei și evidențiază relevanța studiului actual pentru extinderea cunoștințelor despre patrimoniul cultural românesc. Capitolul 3 expune analiza ceramicii Cucuteni din situl arheologic Hoisești - la pod și prezintă o investigație multi-analitică care include atât studiul unor materii prime din zonă, cât și a ceramicii preistorice prin intermediul tehnicilor SEM-EDS, XRD, FTIR, micro-Raman și microscopie optică și discută diferite aspecte ale tehnologiei folosite de meșteri specializați pentru producerea obiectelor de ceramică. Capitolul 4 detaliază analiza picturilor create de către Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian și include investigații efectuate pe micro-probe prin tehnicile ATR, SEM-EDS, XPS și micro-Raman, precum și măsurători non-invazive și portabile, Raman, XRF și NIR. Studiul se concentrează atât pe pigmentii și materialele utilizate de cei doi maeștri, cât și pe evoluția tehnicilor de-a lungul timpului și starea actuală de degradare care afectează operele de artă. Capitolul 5 prezintă sinteza unui nou material nanostructurat, AMF și evaluarea eficienței protecției acestuia în comparație cu produsul comercial Paraloid B-72 (PB-72). Capitolul se concentrează asupra modificărilor care apar, pe parcursul îmbătrânirii la iradiere UV, în structura celor două materiale, atât în volum, prin intermediul FTIR, cât și la nivelul suprafeței, prin nano-FTIR, cu accent asupra evidențierii proprietăților AMF de a acționa ca o acoperire activă din punct de vedere chimic. În același timp, se analizează variația culorii probelor ceramice și evoluția unghiului de contact. Capitolul 6 prezintă concluziile tezei actuale, evidențiind cele mai importante aspecte ale rezultatelor originale.

Rezumatul actual prezintă principalele idei din cadrul rezultatelor originale detaliate în capitolele 3, 4 și 5 ale tezei și respectă numele și numerotarea capitolelor, figurilor, tabelelor și referințelor.

## REZULTATE ORIGINALE

### CPITOLUL 3. Analiza obiectelor din ceramică – Studiul unor fragmente ceramice de la situl arheologic Hoisești – la pod

#### 3.3. Caracterizarea materiilor prime

Analizele granulometrice inițiale ale probelor de sol recoltate din perimetrul așezării Cucuteni au relevat faptul că acestea aparțin categoriilor de argilă fină și medie. Pentru a determina dacă au fost utilizate materii prime locale în producția olăritului, 4 probe colectate de pe panta creată de cursul de apă au fost supuse analizei structurale. Cele 4 probe de sol au fost colectate la diverse adâncimi și au inclus sol aluvial cu o nuanță cenușie, cu diferite grade de pigmentare.

Difractogramele XRD ale argilelor (Fig. 1) au arătat faptul că au o compoziție minerală similară, singurele diferențe constând în cantitatea procentuală a fazelor minerale [117]. Mineralele care au fost identificate sunt: cuarț, mică, precum ilit/muscovit și biotit, feldspat potasic, plagioclase, kaolinit, dolomit și calcit. Rezultatele analizei Rietveld au arătat că probele 2 și 3, argilele cel mai probabil utilizate pentru producția de ceramică, au o concentrație medie relativă de oxid de calciu de 7 % și se încadrează în categoria materialelor bogate în calciu.

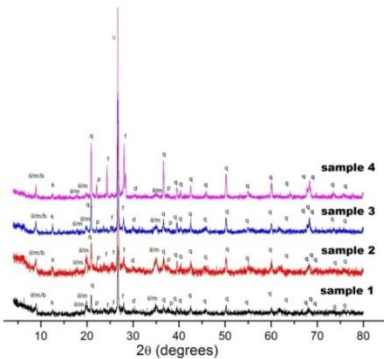


Figura 1. Difractogramele probelor de argilă supuse unui tratament cu etilen glicol: b - biotit, d - dolomit, f - feldspat, k - kaolinit, il/m - ilit / moscovit, p - plagioclase, q – cuarț [117].

Datorită semnalului slab Raman a majorității mineralelor argiloase, singurele minerale pe bază de silicați identificate în spectrele micro-Raman au fost cuarțul și albitul, alături de calcit, precum și oxizii metalici de tipul polimorfilor  $TiO_2$  anatază și rutil și piroluzitul  $MnO_2$ . Analiza FTIR s-a bazat

pe derivatele de ordinul doi ale spectrelor înregistrate, mineralele identificate incluzând: ilit / muscovit, cuarț, biotit, kaolinit, dolomit, calcit, clorit, talc, montmorillonit, albit, ortoclasă, anatasă, rutil, hidroxiapatită și piroluzit.

### 3.4. Caracterizarea probelor ceramice de la Hoisești

---

Analizele au inclus investigarea a 9 probe de la situl arheologic de la Hoisești-la pod, 3 aparținând fiecărui tip de ceramică, grosieră, semifină și fină. Categoriile au fost stabilite pe baza densității matricei și a numărului și dimensiunilor incluziunilor, ceramica fină prezentând cea mai densă matrice, cu cel mai mic număr de incluziuni, în timp ce ceramica grosieră a avut cel mai mare număr de pori și cele mai mari și cele mai multe incluziuni.

Măsurătorile SEM-EDS (Fig. 5) au analizat morfologia pastei ceramice și compoziția diverselor structuri individuale. Astfel, s-a observat faptul că toate probele prezintă vitrificare extinsă care, în cazul ceramicii pe bază de argile bogate în calcit, apare la temperaturi de peste 850° C. În același timp, s-au identificat particule individuale de oxizi metalici și diferite tipuri de minerale, cum ar fi feldspatul și mica. Au fost întâlnite și depuneri de sare și colonii de bacterii asociate cu fenomenele de degradare. În proba 73 s-au găsit grăunțe cu morfologia specifică cenușii vulcanice, fațete netede cu bule de gaz care apar la suprafață. Cu excepția probei 73, analiza XRD a fragmentelor a relevat o compoziție mineralogică similară a ceramicelor (Fig. 7).

Mineralele din clasa silicaților și alumino-silicaților identificate în toate probele includ cuarțul, feldspatul potasic, wollastonitul, plagioclasele și clinopiroxenule diopsid. Cu excepția probei 57, semnalul pentru ilit/muscovit a fost evidențiat în toate probele, iar olivinele au fost întâlnite doar în proba 73. În ceea ce privește oxizii metalici, s-a găsit hematit în toate probele, magnetit doar în probele 40, 41, 42, 66, wüstite în probele 42, 55, anatasă în probele 44, 59, rutil în proba 44 și ilmenit în probele 55 și 73. Proba 42 a fost singura care conține calcit bine cristalizat. Cuarțul, ilitul/muscovitul și plagioclasele sunt fazele minerale pe bază de silicați întâlnite și în materiile prime, în timp ce clinopiroxenele, piroxenele, precum și plagioclasele de temperatură înaltă se formează în timpul arderii.

Compușii identificați în prin analiza Raman sunt următorii: cuarț, anatasă, rutil, piroluzit, hematit, magnetit, wüstit, calcit, grafit, carbon amorf, microclină, sanidină, hidroxiapatită, muscovit, ilmenit, clinoenstatit, porfirină și grăsimi animale. Pe baza derivatelor de ordinul al doilea ale spectrelor FTIR s-au putut identifica benzile caracteristice ale următorilor compuși: cuarț,

muscovit, ortoclasă, anortită, diopsid, gehlenit, wollastonit, forsterit, fayalit, ilmenit, clinoenstatit, hidroxiapatită, hematit, magnetit, wüstit, anatază, rutil și pirolusit.

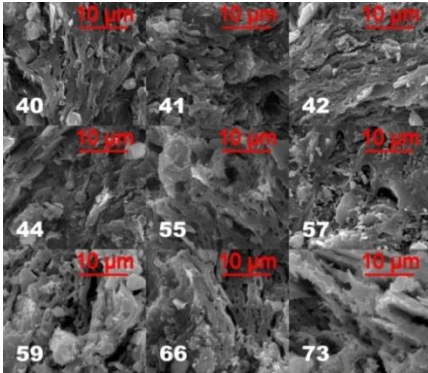


Figura 5. Imagini SEM care ilustrează morfologia matricei ceramice. Numerele din colțul din stânga jos pentru fiecare imagine indică eşantionul. Probele 40, 66 și 73 sunt grosiere, 41, 42 și 44 sunt semifine și 55, 57 și 59 sunt ceramice fine [117].

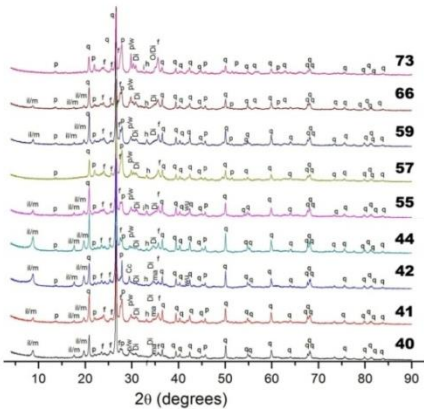


Figura 7. Difractogramele probelor de ceramică: Cc - calcit, Di - diopsid, f - feldspat, i - ilmenit, il/m - ilit/moscovit, h - hematit, ma - magnetit, O - olivine, p - plagioclase, Q - cuarț, W - wollastonit, wu-wüstit. Numerele indică proba ceramică. Probele 40, 66 și 73 sunt grosiere, 41, 42 și 44 sunt semifine și 55, 57 și 59 sunt ceramice fine [117].

### 3.5. Tehnologia folosită la producerea ceramicii de la Hoisești

Unul dintre cele mai importante aspecte ale producției de ceramică îl constituie temperatura de ardere. Determinarea temperaturii de ardere necesită stabilirea prezenței următoarelor faze minerale (i) fazele minerale primare care au fost prezente în materiile prime și care nu se modifică în timpul încălzirii, (ii) fazele cristaline formate în timpul reacțiilor chimice dintre diferitele componente ale materiei prime la temperatură ridicată; (iii) fazele secundare corespunzătoare fazelor amorfe de temperatură înaltă care rezultă în urma

arderii. În studiul actual, analiza XRD a determinat prezența următoarelor minerale de temperatură înaltă: piroxene precum diopsid și wollastonit, olivine, de tipul forsterita și fayalit și plagioclase. Pe lângă acestea, analizele FTIR au reușit să identifice și benzile caracteristice ale anortitei, gehlenitei, hidroxiapatitei și clinoenstatitei. Compușii și mineralele de temperatură înaltă, observate în spectrele Raman, au inclus carbonul amorf, grafit, microclinul, sanidina și pirolusitul.

Banda vibrației de valență a legăturii Si-O, cuprinsă între 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$ , este puternic influențată de temperatura atinsă în timpul arderii ceramicelor [140-142]. Creșterea temperaturii contribuie la deplasarea benzii către numere de undă mai mari datorită alterării argilelor, dezvoltării fazelor amorfe și formării mineralelor de temperatură înaltă. În cazul eșantioanelor 41, 55, 57 și 59, banda Si-O apare ca singlet în intervalul 1084-1080  $\text{cm}^{-1}$ , în timp ce pentru 66 și 73 se deplasează către intervalul 1064-1059  $\text{cm}^{-1}$ . În ceea ce privește probele 40, 42 și 44, banda de absorbție apare ca un dublet, cele două maxime fiind prezente în intervalele 1040-1039  $\text{cm}^{-1}$  și 1080-1076  $\text{cm}^{-1}$ . Pe baza acestor valori, putem constata faptul că probele 41, 55, 57 și 59 au fost arse la cele mai înalte temperaturi, de cel puțin 900 ° C, în timp ce probele 66 și 73 au fost expuse la temperaturi apropiate valorii de 900 ° C. Cele mai scăzute temperaturi de ardere, între 800-900 ° C, au fost întâlnite pentru probele 40 și 42, 44.

Prezența plagioclazei, wollastonitei și diopsidei, alături de vitrificarea extinsă, indică faptul că toate probele au fost expuse la temperaturi mai mari de 860 ° C. Pe de altă parte, absența mullitei în investigațiile XRD sugerează faptul că nu a fost depășită temperatura de 950 ° C. În timp ce mineralul a fost identificat prin microscopie optică începând cu 800° C [119], el apare în măsurătorile XRD începând cu 950° C [120]. Analiza Rietveld a arătat că doar trei probe, 42, 44 și 40 conțin cantități mai mici de cuarț decât valoarea medie determinată pentru materiile prime, ceea ce implică faptul că mineralul a fost folosit intenționat ca degresant pentru a oferi o rezistență mai mare la șocul termic. Sursa probabilă pentru acest mineral este stratul de argilă de la adâncimea cea mai mare din care a fost colectată materia primă, deoarece conține o cantitate mult mai mare de cuarț sau poate un alt strat situat sub el. Utilizarea degresanților pe bază organică, cum ar fi fibrele, paie, bălegarul, etc. poate fi sugerată numai pentru ceramica grosieră deoarece, în urma arderii acestea, conduc la formarea unor pori mari care nu au fost observabili în cazul fragmentelor de ceramică fină și semifină, caracterizate de o matrice densă.

Rezultatele analizelor au dezvăluit faptul că meșterii din așezarea Cucuteniană de la Hoisești erau capabili să identifice materiile prime adecvate necesare producției de ceramică de calitate care nu permiteau formarea defectelor în timpul arderii, cât și dezvoltarea fisurilor și că erau buni cunoscători ai procesului de ardere. Olarii au fost, astfel, capabili să atingă temperaturi ridicate, menținute într-un interval îngust cuprins între 860 și 950 ° C, ceea ce este caracteristic utilizării de cuptoare specializate. Caracterizarea structurală a ceramicii a arătat faptul că meșterii din Hoisești aveau cunoștințe tehnologice avansate și că materiile prime disponibile local permiteau producerea de ceramică de bună calitate, întărind încă o dată concluzia că așezarea Hoisești-La Pod este primul sit Cucuteni identificat ca un centru specializat în producția de ceramică.

### 3.5. Materiale de proveniență diferită

---

Cel mai important aspect referitor la eșantionul 73 este prezența cenușii vulcanice, folosită ca degresant, identificată în mod clar pe baza imaginilor SEM. Acest lucru este surprinzător, având în vedere faptul că geologia sitului Hoisești - La Pod nu prezintă activitate vulcanică. Aceasta reprezintă prima mențiune a folosirii cenușii vulcanice ca degresant în producția de ceramică de Cucuteni. Utilizarea cenușii vulcanice în antichitate este bine cunoscută, datorită proprietăților sale care permiteau arderea produselor ceramice la temperaturi mult mai ridicate decât alte materiale precum calcitul. Prezența de cenușă vulcanică în eșantionul 73 este confirmată și de identificarea mineralelor de temperatură înaltă asociate cu activitatea vulcanică, inclusiv clinoenstatit, fayalit și forsterit. Ca atare, compoziția și morfologia distinctă a eșantionului indică faptul că nu a fost produs local și că, de fapt, provine din altă așezare. Deși, până în acest moment, nu a fost determinată locația unde acest fragment a fost produs, cel mai probabil este vorba de o zonă mai îndepărtată, având în vedere că cele mai apropiate formațiuni geologice care conțin cenușă vulcanică sunt situate la 60 km distanță de situl Hoisești.

Hematitul și  $TiO_2$  utilizate pentru decorațiuni s-au găsit în concentrații scăzute în argilele analizate și lipsa surselor de unde ar putea fi extrase la situl arheologic indică faptul că și acestea provin din altă locație și au fost transportate cu scopul producerii de ceramică. Prezența materialului de proveniență diferită la Hoisești - La Pod întărește și mai mult ideea dezvoltării de legături comerciale între diferitele tipuri de comunități cucuteniene.



## CAPITOLUL 4. Analiza de picturi de patrimoniu – studiul unor opere de artă create de Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian

---

### 4.3. Analiza pigmentilor și materialelor utilizate de Nicolae Grigorescu

---

Teza curentă s-a axat pe identificarea și caracterizarea structurală a pigmentilor și materialelor utilizate de Nicolae Grigorescu în trei tablouri, „Bătrâna cu coș”, „Ciobănaș” și „Întoarcerea de la târg”, care fac parte din colecția de Muzeul de Artă din Iași, România.

Analizele XRF au arătat că plumbul a fost cel mai abundent element în toate punctele de analiză, atât în zonele de pregătire, cu o nuanță albă până la cenușie, cât și în zonele colorate, indicând faptul că artistul a folosit albul de plumb,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , nu numai pentru grund, ci și pentru dezvoltarea diferitelor nuanțe. Albul de plumb a fost utilizat pe scară largă de impresionisti, precum Grigorescu, în straturile pregătitoare datorită proprietăților sale optice, care îi permiteau să reducă opacitatea culorilor de fond și, ca atare, să sporească mult luminozitatea altor pigmenți. De asemenea, pigmentul îmbunătățește proprietățile de uscarea a vopselelor, ceea ce permite finalizarea rapidă a lucrărilor de artă dezvoltate în metoda „en plein air”, importantă pentru impresionisti. Analiza picturii „Ciobănaș” a evidențiat prezența unor cantități mici de Zn, ceea ce sugerează faptul că Grigorescu a folosit și albul de zinc, ZnO, deși doar într-o mică măsură. Alți pigmenți identificați prin XRF au inclus galben crom, galben de stronțiu, ocru roșu, vermilion, miniu de plumb, pământuri roșii, culori marte și viridian. Analiza SEM-EDS a grăunțelor de culoare albastră observate prin microscopie optică a pus în evidență prezența unor cantități mari de Si, S, Al și Na, elemente caracteristice compoziției bogate în sulf și alumino-silicați a ultramarinului. În același timp, morfologia grăunțelor prezintă colțuri ascuțite caracteristice ultramarinului natural, spre deosebire de pigmentul artificial care are, în general, muchii rotunjite. Analiza EDS a reușit să identifice prezența As în eșantioane, element întâlnit în compoziția orpimentului sau realgarului.

Măsurătorile XPS au detectat prezența sulfului doar în fragmentele colectate de la „Bătrâna cu coș” și „Întoarcerea de la târg”. Deconvoluția curbilor din semnalul XPS (Fig. 13) a indicat prezența a patru tipuri de grupări (sulfat, sulfid, sulf elementar și polisulfuri) la aproximativ aceleași energii în ambele probe.

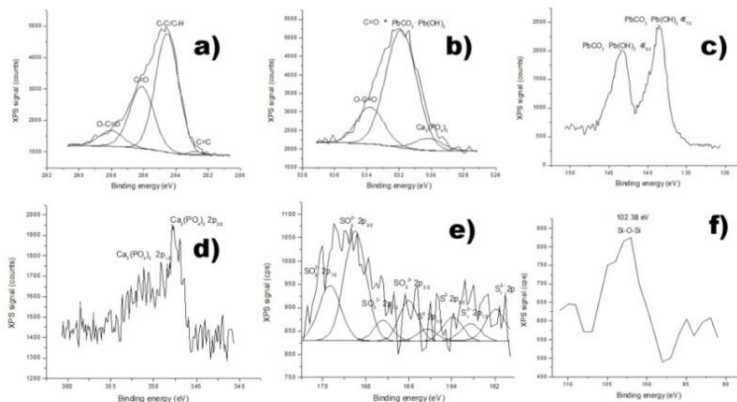


Figura 13. Spectre XPS în regiunile spectrale a) C 1s, b) O 1s, c) Pb 4f d) Ca 2p e) S 2p f) Si 2p pentru a micro probă colectată din tabloul „Bătrâna cu coș” [144].

Prezența polisulfurilor, cromoforul responsabil pentru culoarea albastră bogată a ultramarinului natural, indică faptul că Grigorescu a folosit de fapt acest pigment. În timp ce sulfatul, sulfitul și polisulfurile sunt prezente, atât în ultramarinul natural, cât și cel artificial, sulfurul elementar este întâlnit doar în lapis lazuli [157-159]. Identificarea  $S^0$  în probele analizate indică faptul că Grigorescu, spre deosebire de majoritatea impresionistilor, a folosit ultramarinul natural.

În timp ce analizele FTIR și NIR s-au dovedit a fi utile în identificarea uleiului de în utilizat ca liant și a cleiului pe bază de piei animale, a calcitului și a gipsului utilizat pentru grund, în cazul pigmentilor, acestea au fost oarecum limitate și au permis recunoașterea doar a mineralelor și materialelor asociate.

#### 4.4. Procese de degradare care au afectat picturile lui Nicolae Grigorescu

Analizele elementare, XRF și EDS au relevat prezența unei cantități mari de sulf în capodoperele lui Grigorescu asociată cu alterarea pigmentilor precum albul de plumb, galbenul crom și vermilion datorită sulfurării, care este un proces lent care are loc în prezența luminii solare și a hidrogenului sulfurat [150.151.166-168]. Produsul de degradare a albului de plumb, anume galena (sulfura de plumb neagră) este întâlnit în toate picturile studiate, în special în cazul tabloului „Bătrâna cu coș” [155]. Procesul de degradare poate

explica marea varietate de nuanțe de galben care se întâlnesc în picturi, în special în cazul „Bătrâna cu coș”, galbenul crom schimbându-se în nuanțe mai închise, chiar maro, în timp ce galbenul lămâie devine verzui în uleiuri. Măsurătorile FTIR au arătat formarea de carboxilați metalici, care apar ca urmare a reacției de saponificare dintre uleiul de semințe de in și cationii metalici din pigmenți. În timp ce în cazul tablourilor „Bătrâna cu coș” și „Ciobănaș”, esterii intermediari și acizii care se formează ulterior prin hidroliza trigliceridelor din uleiuri sunt încă vizibili, acești compuși au dispărut complet în „Întorcerea de la târg”, indicând o degradare mai avansată.

În ceea ce privește celelalte tehnici, măsurătorile Raman au reușit să pună în evidență degradarea albului de plumb datorită formării de noi specii carbonat  $x\text{PbCO}_3 \cdot y\text{PbS}$  sub influența  $\text{H}_2\text{S}$  din atmosfera înconjurătoare, în timp ce investigațiile NIR au fost utile în evidențierea alterării uleiului de in, cu formarea de hidroxizi și alcooli.

#### **4.5. Analiza pigmentilor și materialelor utilizate de Ștefan Luchian**

---

Studiul tehnicii și materialelor folosite de Ștefan Luchian s-a bazat pe investigarea a două picturi reprezentative, „Crizanteme” și „Trandafiri”, care aparțin Complexului Național Muzeal „Moldova” Iași.

Pentru pigmenții albi, analizele EDS au pus în evidență prezența Ba, Ca, Pb și în toate domeniile de interes, indicând faptul că Luchian a folosit o combinație de alb de bariu, cretă, alb de plumb și alb de zinc, ZnO. Pe de altă parte, nuanțele de galben au fost create folosind galben de cadmiu, galben stronțiu și ocră pe bază de hematit și lepidocrocit. Grăunțele violete observate la microscopie optică s-au dovedit a conține violet de cobalt pe bază de fosfat de cobalt, în timp ce particulele roșii conțineau vermilion. În ceea ce privește zonele verzi, în timp ce prezența Cr a permis identificarea viridianului, detectarea Cu implică utilizarea fie a verdigrisului, fie a unui pigment pe bază de cupru în amestec cu rășini. Prezența unor cantități semnificative de Fe în cele două găunțe albastre observate la microscopie optică sugerează folosirea albastrului de Prusia.

Cea mai importantă descoperire a analizei EDS a fost identificarea neașteptată a indiului în trei zone distincte. Literatura de specialitate [150] face referire la posibila utilizare a oxidului de indiu ca pigment galben în momentul în care Luchian a pictat „Crizanteme”. Cantitățile mari de indiu, peste 20 % în toate cele trei granule, indică faptul că prezența metalului nu poate fi pusă pe seama unei impurități din diferitele materiale utilizate pentru producerea

picturii și că a fost folosit în mod intenționat, probabil pentru culoarea sa galben strălucitoare. Analiza XPS a acestor particule a evidențiat prezența carbonului, indiului și oxigenului. Banda largă a  $\text{In } 3d_{3/2}$  și  $3d_{5/2}$  a indicat contribuția, în cadrul semnalului, a mai multor specii, atât  $\text{In}_2\text{O}_3$ , cât și  $\text{In}^0$ . Spectrul O 1s conținea, alături de grupările C-O-C și O-C = O, și o contribuție mare asociată granulelor de  $\text{In}_2\text{O}_3$  [172]. Absența oricăror alte elemente, cu excepția In, C și O, sugerează faptul că  $\text{In}(\text{OH})_3$  a fost precursorul cel mai probabil folosit, în timp ce prezența indiului metalic sugerează că a avut loc o reacție de reducere datorată activității fotocatalitice a  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Tehnica XPS a fost de mare folos și în evidențierea prezenței Co din oxidului de zinc dopat cu cobalt într-unul din punctele de analiză [176,177]. Producția de verde de Rinmann și verde de cobalt implică adăugarea unor cantități mici de cobalt la ZnO, prezența acestor pigmenți în zone cu culori diferite fiind confirmată de observațiile făcute în cadrul investigațiilor SEM/EDS și de microscopie optică.

Tehnica Raman a reușit să adauge un număr mare de pigmenți la compoziția paletii utilizată de Luchian. Pentru dezvoltarea nuanțelor de roșu, Luchian a folosit atât materiale tradiționale, cum ar fi ocrurile și vermilionul, dar și lacul de garanza, precum și pigmenți azoici, de tipul PR 57:1. Toți pigmenții albi identificați prin analiza EDS, albul de bariu, albul de zinc și albul de plumb au fost, de asemenea, evidențiați în măsurătorile Raman. Alături de galbenul pe bază de cromat, cum ar fi galbenul de stronțiu, măsurătorile Raman au reușit să pună în evidență și utilizarea masicotului. Deși analizele EDS au arătat faptul că grăunțele albastre conțineau albastru de Prusia, măsurătorile Raman au arătat că, pentru nuanțele de albastru și purpuriu, Luchian a folosit și ultramarin și violet de cobalt. Alte materiale identificate au inclus negrul de fum, casiterita și ceara de albine.

Măsurătorile FTIR (Fig. 25) au fost utile în analiza componentelor organice, cum ar fi liantul proteic utilizat în dezvoltarea grundului, datorită benzilor caracteristice amidă I, amidă II și amidă III, precum și a fibrelor de celuloză din panză identificate prin vibrațiile de întindere ale lanțurilor de glucoză. Analiza a arătat faptul că liantul conținea atât ceară de albine, cât și rășini, care pot fi asociate cu tehnica de vopsire folosită de impresionisti prin care ceara este utilizată pentru stabilizarea stratului pictural. Mineralele identificate în studiile FTIR includ atât componente ale stratului de preparare, cum ar fi kaolinit, cretă și gips, cât și pigmenți, inclusiv pământuri verzi, alb de plumb, goethit și violet de cobalt.

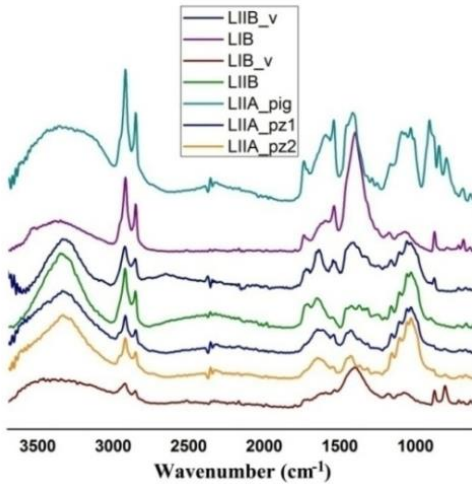


Figura 25. Spectre FTIR pentru probe din „Crisanteme”: LIIB – probă microscopică, LIIB\_v - probă microscopică cu nuanță verde, LIIB - probă microscopică cu nuanță verde, LIIA\_pig - zona pigmentului din proba de pânză de sub ramă, LIIA\_pz1 - zona pânzei din proba de pânză de sub ramă și „Trandafiri”: LIB - probă microscopică și LIB\_v - probă microscopică cu nuanță verde.

Utilizarea unui număr mare de pigmenți de culori similare este o caracteristică a lui Luchian, care a îmbrățișat experimentarea și s-a bazat pe contrastul dintre diferitele nuanțe pentru a obține efecte optice specifice. Ca atare, el a folosit un număr mare de culori și tehnica sa, care se baza pe contrastul dintre diferite nuanțe, l-a ghidat pe Luchian să utilizeze o gamă largă de pigmenți, de la cei tradiționali, cum ar fi albul de plumb, vermillion, negru de fum, la cei noi sau recent descoperiți la acea vreme, cum ar fi pigmenții azoici (PR 57:1), la care se adaugă galbenul de indiu. Acest studiu este primul care menționează utilizarea galbenului de indiu ca pigment într-o pictură de patrimoniu.

#### 4.6. Procese de degradare care au afectat picturile lui Ștefan Luchian

În picturile lui Luchian, degradarea albului de plumb, cu formarea de sulfizi și săpunuri de plumb, este cel mai răspândit fenomen și a fost observat atât în măsurătorile Raman, cât și în cele de XPS. În cazul spectroscopiei Raman, acest fenomen este indicat de lipsa separării benzii Raman  $\nu_1$  care indică degradarea din cauza reacției cu  $H_2S$  atmosferic, în timp ce spectroscopia XPS evidențiază prezența produșilor de degradare. Deconvoluția curbei semnalului a relevat prezența produselor de degradare, inclusiv  $PbO$  și/sau  $Pb(OH)_2$ ,  $PbS$  și  $PbSO_4$ .

Măsurătorile FTIR au evidențiat prezența unui număr mare de săpunuri metalice asociate cu degradarea liantului și cu reacțiile ulterioare dintre produșii de degradare și diferiții cationi metalici. Carboxilatul de zinc a fost, de departe, cel mai răspândit produs de degradare, fiind identificat în toate măsurătorile FTIR. S-au întâlnit și carboxilați pe bază de cupru, calciu și cadmiu, iar identificarea lor s-a bazat pe vibrațiile de valență simetrice și asimetrice. Alte săruri metalice care au putut fi observate au inclus oxalații, Na și Ca fiind cei mai răspândiți, datorită reactivității ridicate a celor doi cationi, în timp ce oxalatul de cadmiu s-a dezvoltat ca urmare a degradării galbenului de cadmiu. Degradarea lianților și a altor materiale organice a fost, de asemenea, evidențiată de prezența produselor de oxidare precum alcooli, acizi carboxilici și hidroperoxizi. Spectrele FTIR au reușit să dezvăluie prezența diferitelor etape ale degradării, începând de la scindarea inițială care rezultă în formarea de legături duble, până la alterarea avansată, cu apariția acizilor și a aldehydelor.

#### **4.7. Analiza comparativă a metodelor folosite de Nicolae Grigorescu și Ștefan Luchian în pictarea tablourilor**

---

Contrastele clare dintre tehnicile și metodele lui Grigorescu și Luchian pot fi observate, începând de la culoarea și nuanțele preferate pe care le folosesc în picturile lor, până la alegerea tipurilor de pigmenți. Grigorescu este foarte conservator în ceea ce privește materialele pe care le folosește, mergând până la extrem pentru a folosi doar pigmenți tradiționali, folosind în continuare ultramarinul natural, care era foarte scump, într-o epocă în care majoritatea celorlalți impresioniști folosesc varianta sintetică mult mai ieftină. Luchian, pe de altă parte, folosește o mare varietate de pigmenți roșii și galbeni, care este destul de caracteristică pictorilor postimpresioniști, arătând o mare dorință de experimentare. Se remarcă preferința lui Luchian pentru pigmenți unici și foarte variați, mergând până la utilizarea, în capodopera sa „Crizanteme”, a galbenului de indiu, un pigment foarte rar. De asemenea, a fost remarcată utilizarea, de către pictor, a cerii de albine în stabilizarea suprafeței picturale, o tehnică des întâlnită în cazul impresioniștilor.

Efectele optice pe care se bazează cei doi maeștri în lucrările lor se datorează unor metode diferite de a picta. În timp ce picturile lui Grigorescu sunt amplasate într-un cadru exterior și abundă în culori deschise, nuanțele fiind obținute pornind de la albul de plumb, Luchian are preferință pentru naturi moarte, iar tehnica sa se bazează pe contrastul dintre deverse culori.

## CAPITOLUL 5. Tratamente inovative pentru conservarea obiectelor ceramice

---

### *Sinteza și aplicarea tratamentelor pentru conservare*

---

Un nou material polimeric nanostructurat care conține unități silsesquioxanice, metacrilat și fluor și care prezintă proprietăți dorite pentru tratamentele de conservare, denumit AMF, a fost sintetizat. Sinteza AMF a fost efectuată în vederea obținerii unui material de acoperire funcțional pentru protejarea obiectelor ceramice expuse la iradiere UV, activ din punct de vedere chimic și care operează, prin intermediul unor transformări fotochimice, la interfața film-aer. Sinteza AMF s-a bazat pe reacția de hidroliză și policondensare dintre 3-(trimetoxisilil) propil metacrilat (TMSPMA) și (3,3,3-trifluoropropil) trimetoxisilan (TFPTMS), în cantități echimolare și condiții acide, în alcool izopropilic și în prezența unor cantități mici (sub valoarea concentrației critice micelare) de dodecilamină (surfactant). Reacția a fost menținută la o temperatură de 40 ° C, cu agitare mecanică continuă, pe o perioadă de două săptămâni până când măsurătorile RMN au arătat hidroliza completă a grupărilor Si-O-CH<sub>3</sub>.

Eficiența noului tratament AMF în ceea ce privește protecția obiectelor ceramice a fost evaluată în comparație cu produsul comercial, utilizat pe scară largă, Paraloid B-72 (PB-72), care este un copolimer metilacrilat-etilmetacrilat (PMA / PEMA) într-un raport procentual masic 30/70. Cei doi polimeri au fost aplicați pe eșantioane pătrate tăiate din probele de ceramică de la site-ul Hoisești - la pod analizate anterior. Aplicarea materialelor polimerice a constat în scufundarea probelor de ceramică în soluții polimerice de concentrație de 10 %, timp de aprox. 6 minute, până când nu a mai putut fi observată formarea bulelor de aer. Filmele subțiri de PB-72 și AMF au fost obținute prin depunerea a 0,5 ml de soluție de concentrație 10 % pe plăci de sticlă. În timp ce filmele de PB-72 au putut fi uscate în condiții ambientale, filmele de AMF au necesitat uscarea la vid pentru o perioadă de 60 de zile. Condițiile de uscare și depozitare au fost identice pentru probele ceramice și filmele subțiri.

### *Analiza materialelor pentru conservare*

---

Spectrul RMN de protoni al compusului AMF (Fig. 26) a permis identificarea diferiților atomi de hidrogen din structura polimerului, aceste semnale fiind atribuite diferitelor grupări trifluoropropil, metacrilat de propil și

silanol. Prezența grupărilor silanol și absența semnalului caracteristic al grupărilor metoxi indică hidroliza completă a reactanților. Având în vedere faptul că precursorii TMSPMA și TFPTMS au fost adăugați în cantități stoichiometrice egale și că raportul ariilor integralelor semnalelor CH<sub>3</sub> și Si-OH este de 3 la 1,8, putem stabili faptul că gradul de condensare este de 70 %.

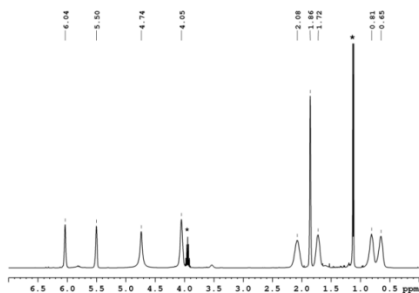


Figura 26. Spectrul RMN de proton al AMF, înregistrat în CDCl<sub>3</sub> la o frecvență de 400,1 MHz. Semnalele marcate cu \* se datorează izopropanolului folosit ca solvent în reacția chimică.

Spectrul RMN de <sup>29</sup>Si al AMF (Fig. 28) a pus în evidență prezența unităților de tip silanol caracteristice ciclurilor mici, grupărilor liniare deschise, precum și unităților de tip cușcă și policușcă.

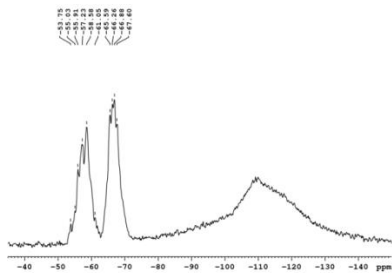


Figura 28. Spectrul RMN de <sup>29</sup>Si al AMF, înregistrat în CDCl<sub>3</sub> la o frecvență de 79,5 MHz.

În spectrul FTIR al AMF (Fig. 36), banda principală de valență Si-O-Si este destul de largă, indicând faptul că rețeaua silsesquioxanică este compusă, în principal, din componente orientate aleatoriu și structuri dezordonate. Legăturile silsesquioxanice din structura AMF sunt dispuse în cadrul unităților de tip cicluri mici și cuști deschise asociate structurilor de tip scară și structuri de tip cușcă și poli-cușcă. Banda de absorbție cea mai intensă corespunzătoare grupărilor silsesquioxanice poate fi atribuită structurilor de tip cușcă.



Spectrul FTIR a pus în evidență benzile de absorbție caracteristice PB-72 (vibrații de valență simetrice și asimetrice caracteristice legăturii CH ce aparține grupărilor metil ester, metilen și metil situate în poziția  $\alpha$  față de lanțul polimeric principal, vibrațiilor de deformare ale CH, vibrațiilor de valență caracteristice grupării carbonil), precum și prezența legăturilor duble C = C. Prezența legăturilor duble C = C înainte de îmbătrânirea filmelor subțiri de PB-72 poate fi atribuită unui proces de degradare incipient care a avut loc fie în timpul depozitării înainte de depunerea pe plăcile de sticlă, fie în cele două zile de expunere la condiții ambientale, pe perioada uscării filmelor.

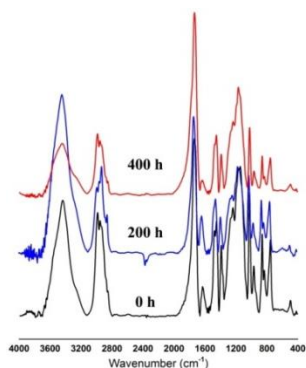


Figura 35. Spectrele FTIR ale probelor de film subțire de PB-72 expuse la 0, 200 și 400 de ore de îmbătrânire UV.

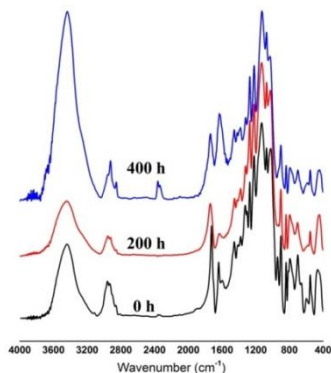


Figura 36. Spectrele FTIR ale probelor de film subțire de AMF expuse la 0, 200 și 400 de ore de îmbătrânire UV.

Analiza Nano-FTIR a stratului superior al filmului subțire AMF (Fig. 38) a pus în evidență prezența benzilor caracteristice grupărilor silanol și silsesquioxanice din cicluri mici, cuști deschise și structuri de tip cușcă. Poziția maximului benzii principale a grupării carbonil a fost deplasată către numere de undă mai mari, cel mai probabil datorită aranjamentului preferențial al grupelor silsesquioxanice cu cea mai mică cristalinitate, de care sunt legate grupările carbonil. O altă diferență majoră care apare față de măsurătorile FTIR este legată de intensitatea benzii principale a grupării carbonil, care este mult mai scăzută în spectrele Nano-FTIR. Acest comportament ar putea fi explicat pe baza orientării grupărilor  $CF_3$  către suprafața filmelor subțiri, în timp ce grupările propil migrează către interiorul eșantionului, ceea ce conduce la aranjarea compactă a unităților metilen în planul suprafeței [211].

Spectrul Nano-FTIR al PB-72 (Fig. 37) a indicat prezența la suprafață doar a benzii de absorbție corespunzătoare vibrației de valență a grupării carbonil din componenta PMA. Această comportare poate fi atribuită implicării grupelor carbonil din componenta PEMA în formarea de legături de hidrogen intermoleculare cu urmele de apă din solvent (acetona) și care, în acest fel, adoptă o orientare preferențială către interiorul filmului de polimer. Analizele Nano-FTIR au fost utile și analiza procesului de degradare incipientă a filmelor de PB-72, această tehnică evidențiind prezența benzilor caracteristice legăturilor duble C=C de la  $1646\text{ cm}^{-1}$ , asociate cu scindarea fragmentelor laterale.

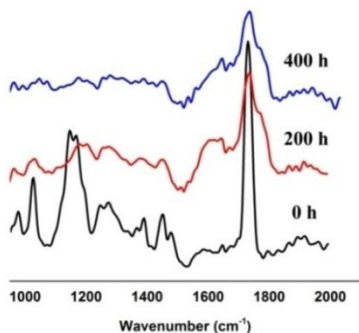


Figura 37. Spectre Nano-FTIR ale filmelor subțiri de PB-72 expuse la 0, 200 și 400 de ore de îmbătrânire UV.

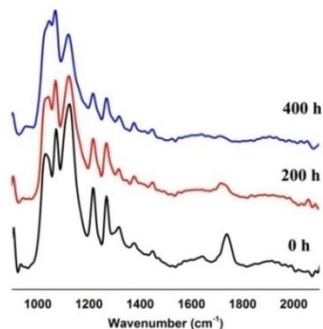


Figura 38. Spectre Nano-FTIR ale filmelor subțiri de AMF expuse la 0, 200 și 400 de ore de îmbătrânire UV.

Analizele SEM au arătat faptul că depunerea AMF pe probele ceramice nu a dus la modificarea semnificativă a morfologiei suprafeței probelor ceramice, indicând astfel că stratul de AMF este foarte fin și nu obstrucționează porii substratului. În schimb, PB-72 are tendința de a forma un strat mult mai gros care, în multe zone, acoperă complet caracteristicile morfologice ale substratului.

### ***Îmbătrânirea UV a materialelor pentru conservare***

După primul ciclu de îmbătrânire UV a filmelor de AMF, măsurătorile FTIR au înregistrat o scădere a intensității benzilor OH (Fig. 36), care este de obicei asociată cu reacțiile de foto-oxidare la grupările hidroxil, care permit

dezvoltarea de produse de oxidare care conțin cromofori C=O [215]. Scăderea foarte mică a intensității benzilor din regiunea de amprentă și a maximumului de la  $2986\text{ cm}^{-1}$  indică inițierea, la un nivel limitat, a procesului de degradare UV, cu eliminarea de compuși volatili cu masă moleculară mică. În domeniul spectral al grupării carbonil, s-a observat faptul că banda de valență C=O a înregistrat atât o scădere a intensității, cât și o deplasare către numere de undă mai mari, indicând formarea produșilor de degradare de tip aldehide și/sau esteri.

După 400 de ore de expunere la lumină UV, creșterea benzilor din intervalul  $2959\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$  poate fi atribuită procesului de fotopolimerizare a legăturilor duble sub acțiunea luminii UV. În timp ce nu s-au înregistrat modificări semnificative ale benzilor de întindere Si-O-Si, a putut fi observată o scădere minoră a intensității celorlalte benzi, care indică eliminarea de compuși volatili cu masă moleculară mică. În același timp, creșterea intensității și lărgirea benzii de valență a grupării C=O sugerează o creștere continuă a numărului de grupări alchidice și/sau esterice.

În ceea ce privește PB-72, cele mai importante modificări observate din spectrele FTIR (Fig. 35) implică grupurile -OH, CH, C=O și C-O-C. După primul ciclu de îmbătrânire, benzile din regiunea OH au prezentat o creștere mare a intensității. În timp ce benzile din regiunea amprentelor prezintă o ușoară scădere, există o creștere evidentă a benzilor din intervalul  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , cu excepția maximei de la  $2986\text{ cm}^{-1}$ . Această evoluție poate fi explicată de fenomenul de fotopolimerizare indusă de lumina UV a legăturilor duble C=C care se formează la suprafață [214]. Diferențe apar și în regiunea grupării carbonil, banda de valență a grupărilor esterice C=O prezentând atât o creștere a intensității, cât și o lărgire a acesteia. În același timp, apare un umăr în regiunea spectrală a vibrațiilor de valență ce aparțin grupării C=O din  $\gamma$ -lactone [211,213]. Banda slabă a vibrațiilor de valență C=C crește în intensitate, sugerând astfel formarea unui număr tot mai mare de legături duble pe lanțul polimeric.

După cel de al doilea ciclu de îmbătrânire UV, spectrul FTIR al spectrelor PB-72 înregistrează o scădere a intensității picului OH atribuită reacțiilor de foto-oxidare la unitățile hidroxil, cu formarea de produși de oxidare care conțin cromofori C=O [215]. Creșterea intensității benzilor de la  $2987$  și  $2955\text{ cm}^{-1}$  se datorează, cel mai probabil, fotopolimerizării legăturilor duble C=C, în timp ce evoluția similară a benzilor din intervalul  $1500\text{--}990\text{ cm}^{-1}$  poate fi corelată cu formarea unui număr mare de noi tipuri de produși de oxidare. În domeniul spectral al grupării carbonil, se poate observa o lărgire și

o creștere a intensității a benzii de valență a grupărilor C=O din esteri și  $\gamma$ -lactone. Pe de altă parte, scăderea semnificativă a intensității benzii de absorpție corespunzătoare legăturii duble C=C indică o diminuare a numărului de legături duble existente în catena polimerică principală.

Evoluția grupării carbonil a fost analizată și prin prisma monitorizării valorii indicelui carbonilic (C.I.) care, conform literaturii de referință, se calculează prin raportarea benzii C=O de la  $1723\text{ cm}^{-1}$  la benzi care nu suferă modificări din cauza îmbătrânirii UV. Pentru PB-72, banda C=O a fost normalizată la banda de valență de la  $755\text{ cm}^{-1}$  corespunzătoare legăturii stabile C-C și C.I. a fost calculat pe baza raportului  $A_{1723\text{cm}^{-1}}/A_{755\text{cm}^{-1}}$ , în timp ce pentru AMF a fost utilizată banda de valență de la  $1269\text{ cm}^{-1}$  a legăturii C-F, C.I. fiind calculat ca raportul  $A_{1723\text{cm}^{-1}}/A_{1269\text{ cm}^{-1}}$ , unde A constituie absorbanta benzii de absorpție. Creșterea bruscă a C.I. pentru PB-72 (de la 2,34 la 5,01) a indicat formarea continuă a produșilor de oxidare ce conțin cromofori C=O ca urmare a scindării lanțului macromolecular [215]. În cazul lui AMF, scăderea constantă a C.I. (de la 1,86 la 0,87) indică faptul că radicalii C-O formați datorită scindării legăturilor  $\pi$  C=O prin foto-distrugere au o tendință mai mare de a forma rețele reticulate decât în a participa în reacții de scindare a lanțului macromolecular.

După ciclul inițial de iradiere UV de 200 de ore, în spectrul nano-FTIR al AMF a fost observată doar o ușoară scădere a intensității benzilor din zona amprentă (Fig. 38). În paralel cu scăderea ușoară a intensității benzilor corespunzătoare structurilor de tip cușcă, cușcă deschise și ciclurilor mici, a fost evidențiată apariția unei noi benzi de absorpție, la  $1044\text{ cm}^{-1}$ , ce poate fi atribuită formării unei structuri de tip Si-O-Si care se găsește, de obicei, în nano-filmele de  $\text{SiO}_2$  [216,217]. De asemenea, în regiunea amprentă a fost evidențiată apariția unei noi benzi de absorpție, care poate fi atribuită vibrațiilor de deformare planare ale legăturii CH din cadrul grupărilor  $>\text{C}=\text{CH}$ -corespunzătoare alchenelor trisubstituite. În intervalul spectral caracteristic grupării carbonil, banda principală a vibrației de valență prezintă o scădere bruscă a intensității, iar apariția unui umăr la  $1718\text{ cm}^{-1}$  indică formarea cetonei alifatică saturate. La 400 de ore de iradiere UV, banda vibrației de valență asimetrică Si-O-Si a filmelor de nano- $\text{SiO}_2$  crește în intensitate și se deplasează către un număr de undă mai mare, la  $1047\text{ cm}^{-1}$ , ceea ce indică o creștere mică, dar continuă, a grosimii filmului. Alte modificări ale benzilor Si-O-Si includ creșterea intensității maximelor de absorpție corespunzătoare ciclurilor mici și a cuștilor deschise (până la intensitatea lor inițială) și scăderea continuă a celei corespunzătoare structurilor de tip cușcă. Banda

principală a vibrației de valență a grupării C=O dispare aproape complet și se observă formarea acizilor carboxilici.

Spectrul nano-FTIR al PB-72 a arătat scăderea dramatică a benzilor din regiunea ampreță după primul ciclu de îmbătrânire (Fig. 37). Astfel, s-a observat scăderea (cu mai mult de jumătate) a benzii de vibrație de valență a carbonilului PMA, precum și formarea de  $\gamma$ -lactone  $\alpha$ - $\beta$ -nesaturate, acizi carboxilici sub formă de dimeri, alchene trisubstituite și esteri  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați. În ceea ce privește eșantionul expus la lumina UV, pentru o perioadă de 400 de ore, investigațiile nano-FTIR au evidențiat perpetuarea procesului de degradare. Banda vibrației de valență a carbonilului a continuat să scadă, în timp ce dubletul carbonilului corespunzător  $\gamma$ -lactonei  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturate a crescut. În același timp, se formează noi unități de tip vinilen și esteri  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați.

Analizele SEM ale probelor expuse la îmbătrânire accelerată UV arată, în cazul PB-72, o degradare clară a stratului polimeric, cu formarea de micro-fisuri, în timp ce în cazul AMF nu au fost observate modificări morfologice.

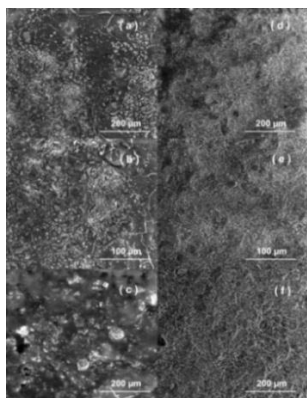


Figura. 39. Imagini SEM ale probelor 41 a), b) și 44 c) acoperite cu PB-72 și ale 41 d), e) și 44 f) acoperite cu AMF după 400 de ore de îmbătrânire UV.

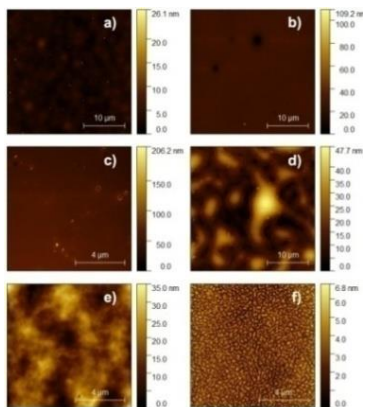


Figura.40. Imagini AFM ale filmelor subțiri la diverse perioade de îmbătrânire UV; AMF la 0, 200 și 400 de ore, a), c), e); PB-72 la 0, 200 și 400 ore, b), d), e)

Imaginile AFM înregistrate pentru probele de filme subțiri (Fig. 40) arată faptul că atât AMF, cât și PB-72, formează filme subțiri, netede și continue. Ciclul inițial de îmbătrânire UV nu provoacă modificări

semnificative pentru proba AFM, filmul rămânând, în general, neted. Filmul nu este deteriorat la 400 de ore de iradiere UV, deși suprafața pare a fi oarecum mai rugoasă, cel mai probabil datorită formării de domenii de microfază segregate și a stratului de nano SiO<sub>2</sub> de la suprafața polimerului.

În cazul probelor de PB-72, situația este foarte diferită, iar degradarea avansată a polimerului este clară. La 200 de ore, iradierea UV a provocat exfolierea și crăparea stratului exterior al filmului subțire. Aceste defecte permit apei și altor agenți de degradare să pătrundă adânc în substrat, indicând faptul că, în această etapă, acoperirea nu mai prezintă proprietăți de protecție. După cel de-al doilea ciclu de îmbătrânire UV, situația este și mai dramatică, secțiunile mari evidențiate în prima etapă fiind expuse procesului de fragmentare, cu formarea de fragmente de dimensiuni micrometrice și nanometrice.

În vederea stabilirii modificărilor de culoare ale celor două tratamente de protecție expuse la iradiere UV, cât și pentru a determina modul în care acestea influențează aspectul ceramicii acoperite, măsurătorile au fost efectuate atât pe filmele depuse pe sticlă, cât și pe probele ceramice. În cazul probelor de filme subțiri de AMF, ciclul inițial de expunere la lumina UV a cauzat o îmbătrânire fotochimică limitată doar la stratul superior de suprafață a probei (ușoară scădere a  $\Delta L^*$ ), iar grupările C=O sunt, în general, implicate în reacții de reticulare (scăderea  $\Delta a^*$  și  $\Delta b^*$ ). Scăderea  $\Delta E^*$  sugerează faptul că AMF este capabil să absoarbă lumina UV și prezintă o decolorare limitată [221]. După 400 de ore de expunere la iradiere UV, s-a observat o scădere continuă a  $\Delta L^*$ , indicând o suprafață mai închisă la culoare. Creșterea  $\Delta a^*$  și  $\Delta b^*$  arată faptul că degradarea incipientă a început să afecteze polimerul AMF, dar variațiile sunt mici, ceea ce sugerează că fenomenul este foarte limitat. Scăderea continuă a  $\Delta E^*$  pare să indice că AMF prezintă un efect protector mai bun pe măsură ce timpul de iradiere crește. Scăderea ambelor valori  $\Delta L^*$  și  $\Delta E^*$  confirmă faptul că are loc doar o degradare minoră a AMF, iar acoperirea este capabilă să îndepărteze mulți dintre radicalii liberi care rezultă din cauza degradării UV și sunt responsabili pentru decolorarea suprafeței.

Primul ciclu de îmbătrânire UV a cauzat înnegrirea filmului subțire de PB-72 (scăderea  $\Delta L^*$ ), proces care a fost însoțit de amplificarea culorii verzi (scăderea  $\Delta a^*$ ) și tendința filmului de a se îngălbeni (creșterea  $\Delta b^*$ ). Schimbarea culorii spre galben a filmului subțire de PB-72 se datorează, cel mai probabil, unei creșteri a concentrației de cromofori cu grupări C=O datorită scindării lanțului macromolecular [215]. Cu toate acestea, scăderea  $\Delta a^*$  indică faptul că un număr mare de grupări C=O, formate în urma reacțiilor

de scindare de lanț, este consumat în urma reacțiilor de reticulare. Creșterea lui  $\Delta E^*$  și scăderea lui  $\Delta L^*$  sugerează faptul că suprafața filmului are zone parțial decolorate datorită scindării lanțului polimeric. Ca urmare, stresul format în proba de film subțire induce crearea de fisuri orientate aleatoriu pe suprafața stratului de PB-72, responsabile de albirea filmului și pătrunderea apei. Valorile mai mari ale  $\Delta E^*$  și  $\Delta L^*$  înregistrate după 400 de ore de expunere la lumina UV arată faptul că filmul subțire de PB-72 s-a îngălbenit, iar suprafața lui este acoperită de fisuri mari, fapt confirmat și de investigațiile SEM.

Variația culorii probelor ceramice cauzată de aplicarea cele două tratamente polimerice nu urmărește evoluția observată pentru filmele subțiri, tendința diferită fiind atribuită neomogenității mari a eșantioanelor. Totuși, în general, rezultatele arată clar faptul că AMF are o performanță mai bună decât PB-72, inducând o variație mai mică a culorii.

Măsurătorile unghiurilor de contact au fost efectuate atât în cazul filmelor subțiri depuse pe plăcile de sticlă, cât și pentru probele de ceramică tratate cu cei doi polimeri. Măsurătorile inițiale ale filmele subțiri au arătat faptul că ambele tratamente sunt hidrofobe, fiind înregistrate valori similare, respectiv de  $90^\circ$  pentru PB-72 și  $98,63^\circ$  pentru AMF. În timp ce filmele de AMF expuse la iradiere UV au înregistrat doar o ușoară reducere a valorilor inițiale ale unghiurilor de contact (până la  $82,13^\circ$ ), în cazul PB-72 s-a observat o reducere severă a acestora (până la  $18,3^\circ$ ).

În cazul probele ceramice, ambele acoperiri polimerice au prezentat valori diferite ale unghiului de contact în comparație cu cele măsurate pe filmele subțiri, comportare care poate fi corelată cu orientarea preferențială, la suprafață, a anumitor grupări funcționale. Toate probele de ceramică acoperite cu AMF au prezentat valori ale unghiului de contact mai mari decât cele înregistrate pentru filme (până la  $123,8^\circ$ ). În cazul PB-72, s-au întâlnit atât valori mai mici, cât și valori mai mari. Acest comportament poate fi corelat cu morfologia și compoziția chimică diferită atât a polimerilor, cât și a substraturilor, precum și neomogenității ridicate și rugozității ceramicii.

După ciclul inițial de expunere la lumină UV, s-a observat o reducere bruscă a valorilor înregistrate pentru unghiurile de contact ale ceramicii tratate cu PB-72. Toate valorile unghiului de contact au scăzut cu peste  $50^\circ$ , în timp ce, în cazul eșantionului care a prezentat cea mai mare hidrofobie inițială, scăderea este de aproape  $90^\circ$ . Acest comportament dramatic al ceramicii acoperite cu PB-72 poate fi atribuit formării de fisuri în stratul polimeric. În cazul AMF, se întâlnește o situație complet diferită, pentru 4 din cele 7 ceramice acoperite înregistrându-se o creștere a valorilor unghiului de contact,

până la 126,6 °. Această evoluție este, cel probabil, cauzată de reacțiile de reticulare sub acțiunea luminii UV ale grupărilor metacrilat, cu formarea de noi legături hidrofobe -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- pe suprafața probelor. Valorile mai mici ale unghiurilor de contact pot fi atribuite morfologiei și neomogenității probelor ceramice, dar chiar și în acest caz, acestea sunt mai mari decât valorile inițiale înregistrate pentru probele tratate cu PB-72.

După 400 de ore de expunere la lumină UV, probele acoperite cu PB-72 prezintă valori și mai scăzute ale unghiului de contact, indicând faptul că fisurile formate pe suprafață au început să se lărgească, permițând apei să pătrundă în stratul polimeric și să ajungă la substrat. În cazul AMF, s-a observat o scădere mică a valorilor unghiului de contact la aprox. 90°.

### ***Modificări ale structurii tratamentelor pentru conservare cauzate de îmbătrânirea UV***

---

Modificările care apar în structura celor doi polimeri în timpul îmbătrânirii UV sunt datorate condițiilor specifice la care au fost supuse. În acest studiu, atât probele de filmele subțiri, cât și eșantioanele ceramice acoperite cu materiale polimerice au fost iradiate cu o lampă cu mercur care emite lumină cu o lungime de undă în intervalul de 200 - 700 nm, într-o atmosferă de aer cu umiditate de 60 %. Ca urmare, probele au fost expuse la un număr mare de molecule de ozon formate atunci când lumina UV cu lungimea de undă mai mică de 242,4 nm a interacționat cu moleculele de oxigen din atmosferă.

Principalele fenomene de fotodegradare care afectează PB-72 observate după primul ciclu de îmbătrânire UV sunt datorate scindării lanțurilor macromoleculare, proces urmat de disproporționare, cu formarea de legături duble C=C. Analizele FTIR și nano-FTIR au reușit să pună în evidență formarea  $\gamma$ -lactonelor  $\alpha,\beta$ -nesaturate, esterilor  $\alpha,$   $\beta$ -nesaturați, grupărilor vinilice, alchenelor trisubstituie și acizilor carboxilici sub formă de dimeri ca principali produși de degradare. Procesele de degradare au continuat în timpul celui de-al doilea ciclu de îmbătrânire, scindările la scară largă a lanțului polimeric fiind observate alături de fragmentarea produselor inițiale de oxidare. Diferitele reacții implicate în îmbătrânirea UV a PB-72 sunt prezentate în Figura 43. Fragmentele PEMA sunt mult mai stabile, iar principalele fenomene de fotodegradare care duc la modificări ale structurii lor implică disproporționarea macroradicală, cu formarea de duble legături care aparțin fie alchenelor trisubstituie, fie esterilor  $\alpha,\beta$ -nesaturați. Grupările acide



observate în analizele FTIR și Nano-FTIR se formează, cel mai probabil, datorită oxidării legăturilor duble C=C în prezența ozonului (Fig. 44).

Mecanismul de degradare a AMF este similar, într-o anumită măsură, cu cel întâlnit pentru PB-72 și implică formarea de alchene trisubstituie și esteri  $\alpha,\beta$ -nesaturați (Fig. 45). Ozonul poate ataca legătura dublă C=C, cu formarea cetonelor și alchidelor care, în continuare, sunt oxidate de  $H_2O_2$ , cu formarea de acizi carboxilici.

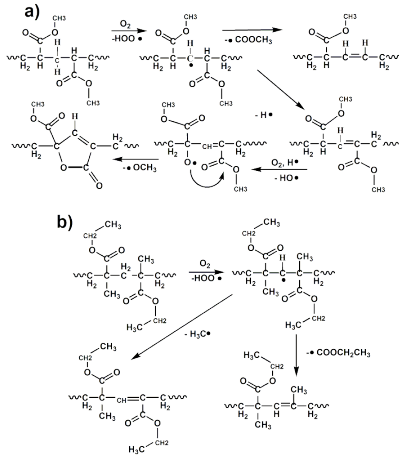


Figura 43. Mecanismul de fotooxidare degradativă a segmentelor PMA și PEMA din structura PB-72.

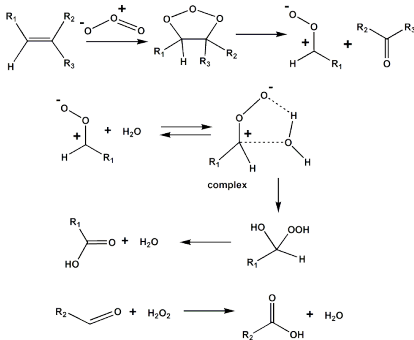


Figura 44. Reacția de ozonoliză la legăturile C=C.

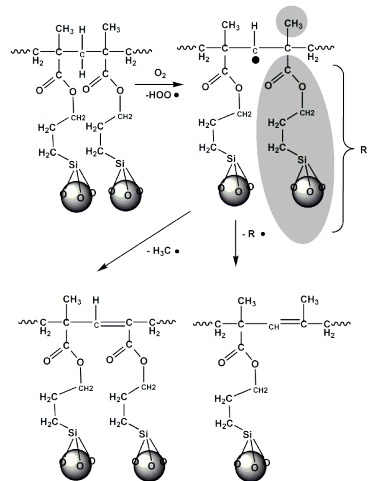


Figura 45. Mecanismul de degradare fotooxidativă a AMF.

Comportamentul diferit al celor două materiale la fotodegradare și stabilitatea mai mare a AMF pot fi atribuite structurii particulare a polimerului. Radiațiile cu o lungime de undă mai mică de 253,7 nm sunt suficient de energice pentru a rupe legăturile Si-O care aparțin unităților silsesquioxanice. Conversia fragmentelor silsesquioxanice în  $\text{SiO}_2$  este controlată de difuzia ozonului și oxigenului atomic în filmul de polimer [217]. După primul ciclu de îmbătrânire UV, scăderea tuturor benzilor de întindere Si-O-Si caracteristice unităților silsesquioxanice din spectrele nano-FTIR indică faptul că toate structurile găsite la suprafață sunt transformate în componente ale rețelei de  $\text{SiO}_2$ . După cel de-al doilea ciclu de îmbătrânire, singura bandă de absorbție din regiunea Si-O-Si care continuă să scadă în intensitate este cea a structurilor de tip cușcă, în timp ce maximele corespunzătoare cuștilor deschise și ciclurile mici au crescut în amplitudine și au revenit la valorile inițiale. Acest lucru sugerează faptul că structurile de tip cușcă au tendința de a se transforma atât în unități ale rețelei de tip  $\text{SiO}_2$ , cât și în cuști deschise și cicluri mici, care sunt mai stabile, reacționând cu silanolul nou format și cu speciile radicalice pe bază de Si și O. Rețeaua de nano- $\text{SiO}_2$  de pe suprafața materialului AMF poate acționa ca o barieră de protecție la interfața dintre suprafața polimerică și atmosfera înconjurătoare, oferind o protecție îmbunătățită la iradiere UV. Reformarea structurilor de tip scară după cel de-al doilea ciclu de îmbătrânire UV sugerează faptul că acoperirea polimerică prezintă proprietăți de tip „self-healing”.

Cu toate că doza de energie utilizată a fost mai mare decât cea necesară pentru conversia completă a unităților silsesquioxanice la  $\text{SiO}_2$ , doar un număr limitat de grupări a fost transformat. Acest comportament se datorează, cel mai probabil, prezenței de unități silsesquioxanice de tip cușcă deschisă și fluor la suprafața filmului de polimer, care au împiedicat difuzia ozonului și oxigenului atomic în interiorul filmului de AMF. Reorganizarea stratului superior de suprafață a dus, de asemenea, la rearanjarea lanțurilor laterale cu grupări fluoroalchil în domenii segregate de microfază, care acționează ca o barieră fizică care asigură proprietăți îmbunătățite de hidrofobicitate și crește rezistența la îmbătrânirea UV a AMF. Probabil, stratul de nano- $\text{SiO}_2$  a inhibat formarea speciilor peroxidice, cele mai importante specii reactive care sunt responsabile de fragmentarea catenei polimerice. Efectul de protecție a stratului de nano- $\text{SiO}_2$  este cu atât mai semnificativ, cu cât prezența de legături duble terminale din structura AMF ar fi trebuit să inducă o scădere semnificativă a stabilității la iradierii UV [225].

## *Îmbătrânirea accelerată în prezența ceții saline a probelor ceramice*

---

Spre deosebire de îmbătrânirea UV, deteriorarea acoperirilor polimerice se datorează, în principal, stresului mecanic care rezultă din formarea cristalelor de sare în porii și fisurile ceramicii, care conduce ulterior la exfoliere și apariția crăpăturilor. Această deteriorare mecanică nu implică modificări chimice ale materialelor polimerice, ci doar eliminarea eventualelor molecule solubile. Daunele provocate de ceața de sare sunt profunde și, pe parcursul îmbătrânirii accelerate în cazul a două probe acoperite cu PB-72, s-a ajuns chiar la situația în care o porțiune completă din stratul exterior al ceramicii s-a detașat.

După ciclurile de ceață salină, s-a observat o pierdere semnificativă în greutate în cazul a 7 din cele 9 probe de ceramică netratate, evidențiind natura foarte distructivă a acestor teste de îmbătrânire. Toate probele au prezentat diferite grade de granulare, cu formare de pulbere, dar exfolierea a fost limitată. Patru dintre probele acoperite cu PB-72 nu au prezentat o degradare semnificativă și comportamentul lor a fost, cel mai probabil, determinat de matricea densă care oferă o rezistență crescută. Alte trei probe au prezentat o pierdere semnificativă în greutate, dar au avut rezultate mai bune decât probele netratate, observându-se exfolierea și granulara. Cea mai mare pierdere în greutate s-a observat în cazul a două probe, în care porțiuni întregi ale stratului de suprafață au fost îndepărtate ca urmare a testului de îmbătrânire. Exfolierea pare a fi cel mai răspândit comportament întâlnit în degradare și poate fi explicată prin faptul că particulele nu sunt detașate individual de matricea ceramică, ci mai degrabă are loc eliminarea de straturi complete de ceramică și PB-72.

În ceea ce privește tratamentul AMF, s-a observat o evoluție foarte bună a probelor, doar două probe prezentând pierderi în greutate și doar într-un caz valoarea fiind mai mare de 0,1%. Probele nu prezintă semne de exfoliere la suprafață și s-a observat doar o ușoară granulare.

Investigațiile SEM au confirmat degradarea avansată întâlnită în cazul probelor PB-72, evidențiind atât exfolierea stratului de suprafață, cât și depunerea de sare în zonele expuse ale matricei ceramice.

---

## CONCLUZII

---

Din materialul prezentat în acest studiu se pot formula următoarele concluzii generale:

1. Studiul arheometric multi-analitic al ceramicii Cucuteni din site-ul Hoisești - la pod a evidențiat faptul că materialele ceramice au fost arse într-un interval de temperatură foarte mic, indicând faptul că meșterii locali au fost capabili să controleze cu precizie procesul de ardere.
2. Meșterii olari aveau cunoștințe tehnologice avansate despre producția de ceramică, iar materiile prime disponibile la nivel local permiteau producerea de vase de bună calitate.
3. Utilizarea cenușii vulcanice în producția ceramicii de Cucuteni a fost documentată pentru prima dată în regiunea Moldovei.
4. Prezența la Hoisești a unor vase ceramice produse la o altă locație folosind cenușă vulcanică (la momentul actual, sursa este necunoscută, dar cea mai apropiată formațiune geologică cu cenușă vulcanică este la 60 km distanță) arată faptul că așezarea interacționa cu alte comunități și că s-au dezvoltat legături comerciale extinse și pe distanțe mari.
5. Analizele au validat și alte studii pedologice, geomorfologice, arheologice și bioarheologice precedente și au indicat faptul că situl Hoisești-La Pod era un centru specializat de producție de ceramică.
6. Au fost efectuate primele studii aprofundate despre compoziția paletelor și tehnica lui Nicolae Grigorescu, arătând faptul că artistul a folosit doar câțiva pigmenți în operele sale de artă.
7. Nicolae Grigorescu a creat diferite nuanțe folosind albul plumb, pe care l-a combinat cu un număr limitat de pigmenți.
8. Pentru prima dată a fost pusă în evidență utilizarea ultramarinului natural (pe bază de lapis lazuli) de către un pictor impresionist, într-o perioadă în care versiunea artificială a pigmentului, mult mai accesibilă, era disponibilă.
9. Pentru prima dată a fost folosită tehnica XPS pentru identificarea ultramarinului natural într-o operă de artă.
10. După mai bine de 100 de ani de la crearea lor, picturile lui Nicolae Grigorescu prezintă semne de degradare avansată, formarea săpunurilor metalice fiind cel mai răspândit fenomen de alterare.
11. Analiza lucrărilor lui Ștefan Luchian a arătat faptul că pictorul avea o paletă foarte bogată pe care a folosit-o în picturile sale pentru a dezvolta efecte optice bazate pe contrastele dintre diferite nuanțe.

12. Pentru prima dată s-a identificat folosirea oxidului de indiu ca pigment într-o pictură de patrimoniu. În timp ce literatura de referință ridică posibilitatea utilizării compusului pentru obținerea unei nuanțe de galben, utilizarea sa nu a fost documentată anterior.

13. În picturile lui Luchian, formarea carboxilaților de zinc și a diferitelor tipuri de oxalați este răspândită datorită reacțiilor chimice dintre pigmenți și liantul îmbătrânit.

14. Au fost evidențiate diferențele dintre stilurile celor doi pictori, maestru și ucenic, care aparțin unor mișcări artistice consecutive. Astfel, Grigorescu a folosit doar câțiva pigmenți și a creat nuanțe diferite prin adăugarea de alb de plumb și negru de fum, în timp ce Luchian avea o paletă foarte bogată, pe care a folosit-o pentru a crea contraste specifice.

15. Studiul actual a pus în evidență diferitele probleme asociate cu analiza obiectelor de patrimoniu și necesitatea de a utiliza tehnici analitice multiple și echipamente dedicate de înaltă performanță datorită structurii complexe și a matricei neomogene a artefactelor, pentru care se dorește, în general, doar micro-eșantionarea.

16. A fost sintetizat un nou material nanostructurat polimeric care conține unități silsesquioxanice, metacrilat și de fluor, denumit AMF, care poate acționa ca o acoperire funcțională activă din punct de vedere chimic.

17. În comparație cu produsul comercial PB-72, utilizat pe scară largă, AMF are o performanță mult mai bună, oferind o mai bună hidrofobicitate și o variație mai scăzută a culorii.

18. Testele de îmbătrânire UV și ceață salină au arătat faptul că AMF este mult mai stabil decât PB-72.

19. Prin transformările fotochimice care au loc la interfața cu aerul, pe suprafața AMF se formează un strat de nano-SiO<sub>2</sub> care oferă proprietăți de protecție îmbunătățite.

20. Au fost analizate modificările structurale ale AMF și PB-72 care au loc pe parcursul îmbătrânirii UV și au fost stabilite mecanismele care guvernează procesele de degradare.

21. Tehnica nano-FTIR prezintă capabilități unice pentru analiza fenomenelor de suprafață, cum ar fi orientarea preferențială a grupurilor funcționale și formarea produselor de degradare.

Rezultatele originale prezentate în acest studiu au fost publicate în cadrul a 2 articole în reviste indexate ISI (factor de impact cumulativ 7.727), a două lucrări care au fost trimise spre examinare și au fost diseminate sub

forma a 4 comunicări (3 naționale, 1 internațională). Un capitol acceptat pentru publicare, de editura Elsevier, detaliază stadiul curent al literaturii de specialitate privind materialele nanostructurate silsesquixanice folosite pentru protecția obiectelor de patrimoniu cultural.

**Articole:**

1. Oancea A.V., Bodi G., Nica V., Ursu L.E., Drobotă M., Cotofana C., Vasiliu A.L., Simionescu B.C., Olaru M., Multi-analytical characterization of Cucuteni pottery, *Journal of the European Ceramic Society*, 37 (15), 2017, 5079-5098, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.018>
2. Rusu R.D., Simionescu B., Oancea A.V., Geba M., Stratulat L., Salajan D., Ursu L.E., Popescu M.C., Dobromir M., Murariu M., Cotofana C., Olaru M., Analysis and structural characterization of pigments and materials used in Nicolae Grigorescu heritage paintings, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 168, 2016, 218-229, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.009>

**Capitol de carte:**

1. M. Murariu, A. V. Oancea, C. Ursu, B. G. Rusu, C. Cotofana, B. Simionescu, M. Olaru, Surface properties of POSS nanocomposites, accepted to be published in *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites book*, Elsevier Publishing House

**Comunicări:**

1. Assessment of polymers as conservation treatments for ceramic fragments exposed to the action of UV radiations A. V. Oancea, G. Bodi, B.C. Simionescu, C. Coțofană, M. Olaru; A XXVII-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, *Progrese în știința compușilor organici*, Iași, 2-4 octombrie 2019
2. SEM-EDX pigment analysis of Stefan Luchian heritage paintings; M. Murariu, A. V. Oancea, M. Olaru; Conferința Facultății de Chimie, *IasiChem 2018*, 25-26.10.2018
3. Polymeric coatings for ceramic conservation; A. V. Oancea, M. Olaru; A XXVI-a Sesiune de Comunicări Științifice a Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” Iași, *Progrese în știința compușilor organici*, Iași, 5-6 octombrie 2017
4. Multi-pronged archaeometrical study of the Cucuteni A pottery from the site of Hoisești – La Pod; A. V. Oancea, M. Olaru, L. Ursu, M. Drobotă, C.

---

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

---

- [70] Horie C.V., *Materials for Conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings*, Elsevier Science, 2010
- [75] Constancio C., Franco L., Russo A., Anjinho C., Pires J., Vaz M.F., Carvalho A.P., *J. Appl. Polym. Sci.* 116, 2010, 2833–2839
- [76] Zhao J., Luo H., Wang L., Li W., Zhou T., Rong B., *Herit. Sci.* 1, 2013, 12
- [80] Costa D., Leal A.S., Mimoso J.M., Pereira S.R.M., *MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN*, <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2017.09015>
- [82] Cultrone G., Madkourb F., *J. Cult. Herit.* 14, 2013, 304–310
- [83] Zhao J., Li W., Luo H., Miao J., *J. Cult. Herit.* 11, 2010, 279–287
- [117] Oancea A.V., Bodi G., Nica V., Ursu L.E., Drobeta M., Cotofana C., Vasiliu A.L., Simionescu B.C., Olaru M., *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (15), 2017, 5079–5098
- [119] Cultrone G., Rodríguez-Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M.J., *Eur. J. Mineral.* 13, 2001, 621–634
- [140] Shoval S., *Optic. Mater.* 24, 2003, 117–122
- [141] Shoval S., Beck P., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 82, 2005, 609–616
- [142] Shoval S., *J. Therm. Anal. Calorim.* 42, 1994, 175–185
- [150] Eastaugh N., Walsh V., Chaplin T., Siddall R., *Pigment Compendium. A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*, Elsevier, Oxford, 2008.
- [151] Rebollo E., Nodari L., Russo U., Bertinello R., Scardellato C., Romano F., Ratti F., Poletto L., *J. Cult. Herit.*, 2013, 14 (3S), e153–e160
- [152] Burgio L., Clark R.J.H., Theodoraki K., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2003, 59, 2371–2389
- [157] Tauson V.L., Goettlicher J., Sapozhnikov A.N., Mangold S., Lustenberg E.E., *Eur. J. Mineral.* 2012, 24, 133–152
- [158] Tauson V.L., Sapozhnikov A.N., Shinkareva S.N., Lustenberg E.E., *Geochem. Int.* 2009, 47, 815–830
- [159] Fleet M.E., Liu X., Harmer S.L., Nesbitt H.W., *Can. Mineral.* 2005, 43, 1589–1603
- [166] Goltz D.M., Charleton K., Cloutis E., Grinberg P., Collins C., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2007, 22, 140–146
- [167] Samain L., Gilbert B., Grandjean F., Long G.J., Strivay D., *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2013, 28, 524–535

- [168] Zanella L., Casadio F., Gray K.A., Warta R., Ma Q., Gaillard J.-F., *J. Anal. Atom. Spectrometry* 2011, 26, 1090–1097
- [172] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database
- [176] Rasouli S., Moeen S. J., *J. of Alloys Comps.* 2011, 509, 1915-1919
- [177] Gandhi V., Ganesan R., Syedahamed H.H.A., Thaiyan M., *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 9715-9725
- [211] Zhang Y., Fan H., Wang Y., Zuo B., Zhang W., Wang S., Wang X., *Soft Matter*, 2015, 11, 9168-9178
- [213] Chiantore O., Trossarelli L., Lazzari M., *Polymer*, 2000, 41, 1657–1668
- [214] Scherzer T., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2004, 42, 894–901
- [215] Shanti R., Hadi A.N., Salim Y.S., Chee S.Y., Ramesh S., Ramesh K., *RSC Advances*, 2017, 7, 112-120
- [216] Kim Y., Zhao F., Mitsuishi M., Watanabe A., Miyashita T., *JACS* 2008, 130, 11848-11849
- [217] Yamamoto S., Sonobe K., Miyashita T., Mitsuishi M., *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 1286-1293
- [221] Goiato M.C., Santos D.M., Haddad M F., Pesqueira A.A., *Brazilian Oral Research*, 2010, 24(1), 114-9
- [225] Sacchi B., Giannini L., Frediani M., Rosi L., Frediani P., *J. Coat. Technol. Res.* 2013, 10 (5), 649–657