



Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iași
Facultatea de Geografie și Geologie,
Domeniu Știința Mediului
Școala Doctorală de Geoștiințe



Cercetarea unor noi sisteme și procedee de curățare a picturilor vechi

REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător de doctorat:

Prof. dr. Ion SANDU

Doctorand:

Cosmin-Tudor Iurcovschi

**Iași,
2022**

CUPRINS

Cuprins.....	2
Introducere.....	Error! Bookmark not defined.
PARTEA I	
ANALIZA ȘI SINTEZA BIBLIOGRAFICĂ. CRITICA STADIULUI ACTUAL AL CUNOAȘTERII. FUNDAMENTAREA TEORETICĂ A OBIECTIVELOR TEZEI DE DOCTORAT	
Capitolul I. TIPOLOGIA ȘI STRUCTURA PICTURILOR VECHI ȘI EFECTE EVOLUTIVE DE DETERIORARE A STĂRII FIZICE ȘI DE DEGRADARE A NATURII CHIMICE A COMPONENTELOR STRUCTURALE	
1.1. Tipologia și componentele structurale ale picturilor vechi	Error! Bookmark not defined.
1.1.1. Clasificarea picturilor vechi.....	Error! Bookmark not defined.
1.1.2. Structura stratigrafică și natura materialelor implicate la punerea în operă	Error! Bookmark not defined.
1.2. Factori și agenți care afectează starea de conservare a picturilor	Error! Bookmark not defined.
1.2.1. Factori de mediu sau exogeni.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.1.1. Parametri climatici sau climaterici.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.1.2. Agenți microbiologici	Error! Bookmark not defined.
1.2.1.3. Poluarea.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.1.4. Factorul antropic	Error! Bookmark not defined.
1.2.2. Factori endogeni	Error! Bookmark not defined.
1.2.2.1. Natura și calitatea materialelor folosite la punerea în operă	Error! Bookmark not defined.
1.2.2.2. Nerespectarea compatibilității între componentele tehnicii artistice	Error! Bookmark not defined.
1.2.2.3. Nerespectarea fazelor de execuție a tehnologiei de punere în operă	Error! Bookmark not defined.
1.2.2.4. Defecte naturale și cele induse la punerea în operă ..	Error! Bookmark not defined.
1.3. Deteriorarea elementelor structurale ale picturilor.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.1. Depuneri și intervenții de acoperire prin repictare/repoleire neadecvate	Error! Bookmark not defined.
1.3.2. Deteriorări ale suportului pictural.....	Error! Bookmark not defined.
1.3.2.1. Deteriorări și degradări ale stratului pictural	Error! Bookmark not defined.
1.3.2.2. Cracluri dinamice și ridicări în acoperiș	Error! Bookmark not defined.
1.3.2.3. Desprinderi și zone lacunare	Error! Bookmark not defined.
1.3.2.4. Alveolarea, gondolarea și alte efecte tensioactive de suprafață	Error! Bookmark not defined.
1.4. Deteriorarea și degradarea materialelor picturale	Error! Bookmark not defined.
1.4.1. Degradarea vernisului.....	Error! Bookmark not defined.

1.4.2. Degradarea stratului pictural și a preparației	Error! Bookmark not defined.
1.4.3. Degradarea suportului.....	Error! Bookmark not defined.
Capitolul II. METODE ȘI TEHNICI IMPLICATE ÎN INVESTIGAREA ȘTIINȚIFICĂ, PREZERVAREA ȘI RESTAURAREA PICTURILOR VECHI	
2.1. Metode și tehnici de analiză a structurilor de suprafață	Error! Bookmark not defined.
2.1.1. Analiza directă.....	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.1. Analiza asistată de tehnici instrumentale moderne...	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.2. Fotografia digitală de înaltă rezoluție	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.2. Reflectografia în UV, Vis și IR.....	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.3. Colorimetria CIE L*a*b*	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.4. Profilometria prin Scanarea 3D	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.5. Reflectance Transformation Imaging (RTI)	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.6. Radiografia.....	Error! Bookmark not defined.
2.2. Metode și tehnici de analiză a structurilor de interior sau din faza de volum	Error! Bookmark not defined.
2.2.1. Analize de tip microscopic pe secțiuni stratigrafice	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.1. Microscopia optică prin transmisie	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.2. Microscopia optică asistată de „staining tests”	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.3. Microscopia electronică de scanare cuplată cu spectroscopia de dispersie	Error! Bookmark not defined.
de raze X (SEM-EDX).....	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.4. Spectrofotometria IR, FT-IR și micro-FT-IR	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.4. Analiza spectrofotometrică în UV-VIS a principalilor componenți din	Error! Bookmark not defined.
plante.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.5. Analiza termică în regim dinamic.....	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.6. Analiza prin gaz-cromatografie pirolitică (PY-GC) .	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.7. Tehnica gaz-cromatografică pirolitică	Error! Bookmark not defined.
2.3. Operații de curățare a diverselor tipuri de murdării	Error! Bookmark not defined.
2.3.1. Curățarea mecanică.....	Error! Bookmark not defined.
2.3.2. Curățarea umedă	Error! Bookmark not defined.
2.4. Testul de curățare pentru sistemele umede	Error! Bookmark not defined.
2.4.1. Teste de curățare cunoscute în practica actuală.....	Error! Bookmark not defined.
2.4.2. Analiza operațiilor de curățare	Error! Bookmark not defined.

PARTEA a II-a ELABORAREA PROTOCOLULUI DE LUCRU. EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul III. EVALUAREA INTERVENȚIILOR ANTERIOARE DE PREZERVARE-RESTAURARE ȘI STABILIREA CONTEXTELOR ISTORICE ÎN VEDEREA VALORIZĂRII UNEI BISERICI MEDIEVALE CA BUN DE PATRIMONIU MONDIAL

3.1. Aspecte generale	Error! Bookmark not defined.
3.2. Partea experimentală	Error! Bookmark not defined.
3.2.1. Analiza istoriografică	Error! Bookmark not defined.
3.2.1.1. Istoria monumentului	Error! Bookmark not defined.
3.2.1.2. Descrierea succintă a monumentului	Error! Bookmark not defined.
3.2.2. Starea de conservare a monumentului	Error! Bookmark not defined.
3.2.3. Prelevarea și prelucrarea probelor	Error! Bookmark not defined.
3.3. Rezultate și discuții	Error! Bookmark not defined.

Capitolul IV. SOLUȚII ECOLOGICE NOI CU IMPLICAȚII ÎN CURĂȚAREA UNEI ICOANE DE SEC. XIX

4.1. Aspecte introductive.....	Error! Bookmark not defined.
4.2. Partea experimentală	Error! Bookmark not defined.
4.2.1. Descrierea icoanei și a stării de conservare	Error! Bookmark not defined.
4.2.2. Sisteme apoase utilizate în operațiile de spălare	Error! Bookmark not defined.
4.2.2.1. Materiale utilizate	Error! Bookmark not defined.
4.2.2.2. Instrumente și aparatură.....	18
4.2.2.3. Condițiile de extracție	Error! Bookmark not defined.
4.2.2.4. pH-ul supernatanților	Error! Bookmark not defined.
4.3. Metode și tehnici de analiză utilizate în identificarea materialului pictural.....	Error! Bookmark not defined.
4.3.1. Zonele de prelevare și indexarea probelor de materiale picturale.....	Error! Bookmark not defined.
4.3.2. Selectarea zonelor și elaborarea protocolului experimental de spălare.....	Error! Bookmark not defined.
4.4. Partea experimentală	Error! Bookmark not defined.
4.4.1. Studiul sistemelor disperse utilizate în curățare	Error! Bookmark not defined.
4.4.1.1. pH-ul supernatanților	Error! Bookmark not defined.
4.4.1.2. Evaluarea capacității de extracție.....	Error! Bookmark not defined.
4.4.1.3. Probele de sunătoare	Error! Bookmark not defined.
4.4.1.4. Probele de salvie	Error! Bookmark not defined.
4.4.1.5. Probele din rădăcini de lemn dulce	Error! Bookmark not defined.

4.4.2. Natura materialelor picturale și starea lor de conservare **Error! Bookmark not defined.**

4.5. Evaluarea eficienței prin testele de curățare cu supernatanți **Error! Bookmark not defined.**

Capitolul V. AUTENTIFICAREA ȘI STABILIREA VALORII PATRIMONIALE A UNEI FRESCE DE INTERIOR ÎN VEDEREA SCHIMBĂRII SISTEMULUI ICONOGRAFIC PRIN ELIMINARE ȘI REPICTARE

5.1. Aspecte generale **Error! Bookmark not defined.**

5.2. Partea experimentală **Error! Bookmark not defined.**

5.2.1. Prezentarea bisericii **Error! Bookmark not defined.**

5.2.2. Prelevarea și prelucarea probelor, fotofixarea digitală și măsurători în teren **Error! Bookmark not defined.**

5.2.3. Metode și tehnici de analiză **Error! Bookmark not defined.**

5.3. Rezultate și discuții **Error! Bookmark not defined.**

5.3.1. Comportarea probelor la prelucrare **Error! Bookmark not defined.**

5.3.2. Evaluarea și interpretarea rezultatelor privind natura materialelor picturale **Error! Bookmark not defined.**
și starea de conservare a frescei **Error! Bookmark not defined.**

5.3.2.1. Analiza estetic-artistică și a caracteristicilor structurale **Error! Bookmark not defined.**

folosite la punerea în operă **Error! Bookmark not defined.**

5.3.2.2. Valoarea culturală și istorică a frescei **Error! Bookmark not defined.**

5.4. Rezolvarea obiectivelor expertizei **Error! Bookmark not defined.**

Capitolul VI. COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE CURĂȚARE UMEDĂ A PICTURILOR ȘI POLEIRILOR VECHI PE SUPORT DE LEMN

6.1. Aspecte teoretice privind tehnologiile de curățarea **Error! Bookmark not defined.**

a artefactelor vechi cu suprafețe policrome și poleiri **Error! Bookmark not defined.**

6.2. Analiza critică a stadiului cunoașterii domeniului din literatura de invenții **Error! Bookmark not defined.**

6.3. Scopul și problema pe care o rezolvă invenția **Error! Bookmark not defined.**

6.4. Prezentarea scurtă a invenției aferentă **Error! Bookmark not defined.**

revendicării principale și avantajele aplicării **Error! Bookmark not defined.**

6.5. Obținerea compoziției și descrierea aplicării procedeului de curățare **Error! Bookmark not defined.**

6.6. Gradul de noutate al invenției **Error! Bookmark not defined.**

Capitolul VII. IMPACTUL TRATAMENTULUI INSETOFUGIC A PETROLULUI ROȘU DE CÂMPENI LA O ICOANĂ DE SEC. XVIII

7.1. Aspecte generale **Error! Bookmark not defined.**

7.2. Partea experimentală **Error! Bookmark not defined.**

7.2.1. Materiale **Error! Bookmark not defined.**

7.2.2. Metode de analiză.....	Error! Bookmark not defined.
7.2.3. Soluția de tratare.....	Error! Bookmark not defined.
7.3. Protocolul experimental	Error! Bookmark not defined.
7.4. Rezultate și discuții	Error! Bookmark not defined.
Capitolul VIII. CONCLUZII GENERALE	
8.1. Tipologia și structura a picturilor vechi și efecte evolutive de deteriorare a stării fizice și de degradare a naturii chimice a componentelor structurale	Error! Bookmark not defined.
8.1.1. Factori și agenți care influențează starea de conservare a picturilor.....	Error! Bookmark not defined.
8.1.2. Deteriorarea elementelor structurale ale picturilor	Error! Bookmark not defined.
8.1.3. Deteriorarea și degradarea materialelor picturale.....	Error! Bookmark not defined.
8.2. Metode și tehnici implicate în investigarea științifică, prezervarea și restaurarea picturilor vechi	Error! Bookmark not defined.
8.2.1. Operații de curățare a diverselor tipuri de murdării	Error! Bookmark not defined.
8.3. Evaluarea intervențiilor anterioare de prezervare-restaurare și stabilirea contextelor istorice în vederea valorizării unei biserici medievale ca bun de patrimoniu mondial.....	Error! Bookmark not defined.
8.4. Soluții ecologice noi cu implicații în curățarea unei icoane de sec. XIX.....	Error! Bookmark not defined.
8.5. Autentificarea și stabilirea valorii patrimoniale a unei fresce de interior în vederea schimbării sistemului iconografic prin eliminare și repictare	Error! Bookmark not defined.
8.6. Compoziție și procedeu de curățare umedă a picturilor și poleirilor vechi pe suport de lemn.....	Error! Bookmark not defined.
8.6.1. Rezumatul invenției.....	Error! Bookmark not defined.
8.7. Impactul tratamentului insetofugic cu petrolului roșu de câmpeni la o icoană de sec. XVIII.....	Error! Bookmark not defined.
8.8. Contribuții personale	Error! Bookmark not defined.
8.9. Direcții de perspectivă.....	Error! Bookmark not defined.
Bibliografie.....	Error! Bookmark not defined.
ANEXA I.....	Error! Bookmark not defined.
ANEXA II.....	Error! Bookmark not defined.
ANEXA III.....	Error! Bookmark not defined.
ANEXA IV.....	Error! Bookmark not defined.

Introducere

Lucrarea de doctorat intitulată „*Cercetarea unor noi sisteme și procedee de curățare a picturilor vechi*”, s-a elaborat pe baza datelor experimentale și a studiilor cu privire la diversificarea procedeeelor și sistemelor fizico-chimice utilizate pentru spălarea picturilor vechi de patrimoniu cu depuneri care au afectat imaginea iconografică, în vederea valorificării lor prin reintroducerea în circuitul muzeistic. 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 următoarele domenii:

- identificarea materialelor picturale și al evaluării stării de conservare a acestora, alături de determinarea naturii și a caracteristicilor structurale implicate în stabilirea interacțiilor cu substratul a depunerilor nedorite pe suprafețele picturale prin implicarea metodelor moderne de investigare științifică;
- selectarea sistemelor compatibile de curățare a picturilor vechi, ce pot fi folosite în practica de restaurare, studiul axându-se pe materiale și procedee actuale;
- metode și tehnici implicate în determinarea eficienței intervențiilor de curățare.

De asemenea, în formularea obiectivelor și a problematicilor abordate s-a ținut cont de rezultatele obținute de-a lungul timpului în cadrul colectivului nostru de cercetare, cu deosebire în cadrul Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași și Universității Evora din Portugalia.

Scopul cercetărilor are în atenție elaborarea de noi materiale și procedee de spălare a picturilor vechi înnegrite de negura timpului, cu impact minim asupra operei, mediului înconjurător și curatorului. În acest sens, s-a avut în atenție pe de o parte cunoașterea detaliată a comportării picturilor de șevalet în timpul etalării, depozitării sau al utilizării în diverse activități culturale sau religioase (după caz), sub influența factorilor endogeni și a celor exogeni, prin analiza în timp real a evoluției stării lor de conservare și elucidarea mecanismului efectelor evolutive de deteriorare a stării fizice și de degradare a naturii materialelor componente, în vederea stopării proceselor de destrucție și alterare, iar pe de altă parte efectul depunerilor sau al intervențiilor nedorite asupra integrității picturilor. Un alt aspect, foarte important, este cel legat de analiza/studiul depunerilor în vederea îndepărtării lor, fără a afecta patina de vechime, vernisul nedegradat, laviurile și straturile subțiri parțial deteriorate sau degradate. Cunoașterea comportării în timp a diferitelor tipuri de depuneri, dar și a stropirilor accidentale, a intervențiilor nedorite de repictare și revernisare sau a operațiilor de prezervare și restaurare efectuate neprofesionist, a permis elaborarea unui protocol eficient de îndepărtare acestora.

Aspectul cel mai important al cercetărilor ține de respectarea codurilor de etică în intervențiile de spălare, prin realizarea unor sisteme compatibile, atenția fiind îndreptată spre procedeele tradiționale de spălare cu soluții apoase pe bază de sucuri din legume și fructe sau ceaiuri din plante uscate autohtone.

Alegerea temei este o continuare a activității pe acest domeniu cât și o justificare a stării precare de conservare a unor picturi, care nu permit etalare și impun măsuri rapide de salvagardare, în vederea valorificării și teaurizării lor, prin implicarea în etapele preliminare de prezervare-restaurare a unor intervenții absolut necesare de consolidare, prezervare activă (insectofungicizare) și curățare prin procedee neinvazive, folosind materiale indigene și operații simple.

În acest sens, s-au avut în atenție **următoarele obiective**:

- *Analiza și sinteza bibliografică* a stadiului actual al cunoașterii *operațiilor preliminare* restaurării și valorificării muzeale a picturilor vechi (consolidare preventivă/definitivă, prezervare activă prin insectofungicizare/hidrofobizare și curățare);
- Elaborarea unui *protocol experimental* privind selectarea unor picturi vechi cu cazuistici complexe privind starea de conservare precară și depuneri aderente, frecvent întâlnite, a căror îndepărtare necesită intervenții urgente și de înaltă acuratețe, folosind diferite colecții de stat sau particulare;
- Stabilirea unor *relații de coroborare și coasistare*, precum și de *interdisciplinaritate* dintre diversitatea *tehnicilor de analiză*, cu scopul de a realiza un *protocol analitic*, ce implică studiul *naturii chimice, structurii fizice* și a anumitor *caracteristici* (formă/morfologie, extensie, dispunere, uniformitate, aderență etc.) ale materialelor picturale și ale depunerilor, repictărilor, revernisărilor sau a altor intervenții ulterioare punerii în operă, nejustificate, precum și pentru evaluarea eficienței operațiilor preliminare de consolidare, prezervare activă și curățare;
- Determinarea naturii și a stării de conservare a materialelor picturale, suporturilor, poleirilor și a vernisurilor pentru picturile vechi luate în studiu;
- Identificarea unor caracteristici arheometrice sau chemometrice, cu valoare arheometrică, în vederea stabilirii vechimii și a contextelor istorice în evoluția unor picturi vechi mobile (icoane pe suport de lemn) și imobile (frescă);
- Alegerea legumelor, fructelor și plantelor uscate pe baza unui alt *protocol de lucru în teren și în laborator* privind conținutul în principii active de *udare, emoliere și spălare, în corelație cu perioada și arealul de recoltare (vârsta plantei, anotimp, zonă etc.)*;
- Elaborarea de noi procedee de curățare umedă prin studiul unor dispersii apoase de *tip supernatant* limpede și proaspăt preparat din extracte de legume și fructe coapte și infuzii

din plate uscate indigene, care conțin principii active emoliente și cu capacitate mare de spălare;

- Studiul impactului unor soluții organice de preservare asupra suporturilor de lemn ale picturilor, cu stabilirea unor caracteristici chemometrice și cu valoare arheometrică;
- Prelucrarea datelor experimentale, redactarea de lucrări științifice pentru publicare sau participare la manifestări științifice naționale și internaționale.

În acest sens, lucrarea de față propune o abordare interdisciplinară în evidențierea proceselor de deteriorare și de degradare a picturilor vechi, în clasificarea tipologică a depunerilor și în elaborarea procedeele moderne privind operațiile preliminare restaurării și valorificării muzeale a acestora (consolidarea preventivă, curățarea și consolidarea definitivă).

Importanța științifică și practică a domeniului abordat de autor reiese dintr-o serie de *elemente cu grad de nouitate și originalitate*, dintre care amintim:

- Clasarea unor picturi vechi pe nivele de conservare și gruparea tipologică a depunerilor;
- Elaborarea unor *protocoale experimentale* pentru realizarea scopului propus în dezvoltarea tezei de doctorat, care dezvoltă o cercetare sistematică în vederea determinării vechimii, contextelor istorice în evoluția artefactelor luate în studiu, a naturii și stării de conservare a materialelor componente și de elaborare a unor procedee de preservare-restaurare, cu formularea compozițională a sistemelor de consolidare, preservare și curățare prin utilizarea de noi materiale organice, de origine minerală sau vegetală, o atenție aparte acordându-se utilizării extractelor din legume și fructe coapte, respectiv a infuziilor din plante uscate indigene, care au avut rezultate bune în curățarea umedă a picturilor vechi în tempera și ulei vernisate;
- Identificarea unor *caracteristici arheometrice* sau *chemometrice* cu valoare arheometrică, pentru determinarea vechimii și a contextelor istorice în evoluția unor picturi vechi, prin studii stratigrafice aplicate ulterior punerii inițiale în operă, prin suprapuneri de noi materiale picturale parietale (fresca);
- Determinarea naturii și stării de conservare a materialelor picturale și a suporturilor, precum și determinarea naturii depunerilor care afectează estetica și valoarea artistică a artefactelor;
- Obținerea unor soluții organice și apoase ecologice de tip supernatant pentru îndepărtarea depunerilor pe picturi vechi;
- Evaluarea eficienței de îndepărtare pe cale umedă a depunerilor de murdărie, repictărilor și revernisărilor nedorite, cu evidențierea comportării lor până la revernisare;
- Evaluarea impactului tratamentului cu petrol roșu asupra lemnului policrom afectat de atacul xilofagic și scăderea porozității lemnului în urma tratamentului și confirmarea

penetrării principiilor active din petrolul roșu prin picurile caracteristice ale acestuia care se regăsesc la lemnul tratat în cele trei domenii: $2850\text{-}2960\text{cm}^{-1}$, $1350\text{-}1500\text{cm}^{-1}$ și $950\text{-}600\text{cm}^{-1}$.

Toate acestea au necesitat o cercetare științifică asiduă, constând în studiul aprofundat al domeniului, cu contribuțiile sale de ultimă oră și analiza unui număr însemnat de picturi și fresce vechi, în vederea prezentării și clasificării tipologice a celor mai frecvente cazuri de deteriorare și de degradare și a multiplelor forme de depuneri (straturi de murdărie rezultate din efectele aerofoil sau gravitaționale, escremente de insecte, stropiri accidentale, urme sau amprente antropice, repictări sau revernisări neadecvate).

Tema tezei de doctorat reprezintă un capitol important din știința și tehnologia mediului, implicând cunoștințe din domenii conexe de chimie, fizică, climatologie, ingineria materialelor etc., respectiv investigarea și conservarea științifică a operelor de artă.

Lucrarea se extinde pe 217 pagini, cuprinde 103 figuri, 5 tabele, 4 anexe și este structurată pe șapte capitole. Primele două capitole sunt alocate părții teoretice, în care se face analiza critică și sinteza bibliografică a stadiului actual al cunoașterii, iar celelalte patru capitole sunt dedicate părții originale, cu contribuții privind selectarea cazuisticilor, protocoalelor analitice și cercetărilor experimentale, iar în încheiere sunt prezentate concluziile generale.

PARTEA TEORETICĂ

Capitolul I. Tipologia și structura picturilor vechi și efecte evolutive de deteriorare a stării fizice și de degradare a naturii chimice a componentelor structurale, se face o prezentare detaliată a efectelor de deteriorare și de degradare, cele mai adesea întâlnite la picturile vechi, pornind de la tipologia acestor picturi, cu o descriere a componentelor structurale și a materialelor implicate la punerea în operă, urmată de detalierea diferențiată a rezultatelor acțiunii factorilor exogeni și a celor endogeni asupra componentelor structural-funcționale și respectiv asupra materialelor existente, cu aprofundarea aspectelor legate de deteriorarea și degradarea icoanelor pe lemn, de la formele simple până la efectele complexe evolutive și explicitarea mecanismelor de desfășurare.

Capitolul II, conform titlului **Metode și tehnici implicate în investigarea științifică, preservarea și restaurarea picturilor vechi**, are în atenție studiul investigării științifice a unei picturi prin determinarea caracteristicilor *tehnicii artistice, deteriorărilor structurilor de suprafață, degradărilor ale structurilor de suprafață, observații stratigrafice, decorul* și ajungând la *stadiul actual al stării de conservare*, acestea se pot evidenția cu ajutorul *analizei directe* ce înseamnă fără prelevare de probe (examinarea vizuală, cu ajutorul lupei, stereolupei și fotofixarea digitală, reflectografia UV, Vis și IR, reflectance transformation imaging (RTI), colorimetria CIE $L^*a^*b^*$, profilometria prin scanarea 3D, fluorescența de raze X, radiografierea),

cât și la tehnicile moderne de analiză nedistructivă și paradistructivă (analizele de tip microscopic pe secțiuni stratigrafice, microscopia optică prin transmisie, microscopia optică asistată de „staining tests”, SEM-EDX, spectrofotometria IR, FT-IR și micro-FT-IR, analiza spectrofotometrică în UV-VIS, analiza termică în regim dinamic, PY-GC), finalizând cu protocolul preliminar de investigare se trece apoi la elaborarea metodologiei de aplicare a testului de spălare, cu selectarea zonelor cu policromii omogene și reprezentative pentru picturile vechi.

PARTEA a II-a EXPERIMENTE ȘI CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul III intitulat *Evaluarea intervențiilor anterioare de preservare-restaurare și stabilirea contextelor istorice în vederea valorizării unei biserici medievale ca bun de patrimoniu mondial*, acordă o atenție deosebită unui monument istoric (Biserica Sfinții Arhangheli din Cicău, jud. Alba, sec. X-XI), care prezintă un caz aparte ce necesită intervenții de preservare-restaurare, cât și de autentificare a elementelor artistice, de cult și a tehnologiei de punere în operă, fresca de interior și de exterior a fost analizată implicând tehnici moderne de analiză (MO, SEM-EDX, TG, DTA și DTG) atât în vederea determinării naturii materialelor picturale, a finisajelor și a suporturilor parietale (ziduri din piatră și cărămidă cu mortar din var) și a stării lor de conservare, cât și în determinarea perioadelor de execuție (contexte istorice) prin aplicarea straturilor de intonaco, frescă și var.



Fig. 3.1. Imaginea de ansamblu dinspre Sud a Biserici Sf. Arhangheli, din Cicău, Județul Alba



Fig. 3.2. Fresca din Naos (1495)



Fig. 3.3. Vedere stratigrafică a celor două fresce prin carotaj

Această biserică este un exemplu de notorietate privind intervenții neadecvate de restaurare în care nu s-au respectat normele privind Codurile de Etică ale Științei Conservării pentru monumentele istorice, unanim acceptate pe plan mondial [*Sandu et al., 2001c; Sandu et al., 2019*] și care afectează imaginea de ansamblu a monumentului atât la interior, cât și la exterior, pe fondul lipsei resurselor financiare și a unui personal supercalificat, cu atestate și recunoașteri în domeniul, care a optat pentru aplicarea neconformă a unor benzi adezive peste craclurile dinamice pentru stoparea deteriorării frescelor de interior (Fig. 3.7), refacerea zidului de vest a pridvorului cu piatră ornamentată din altă zonă a navei vechi și neconsolidarea fisurii apărută la legătura cu corpul bisericii; apoi aplicarea unui strat de var peste fresca de la exterior și lipsa restaurării fundației aparente (Fig. 3.8).



Fig. 3.7. Detaliu aplicări de bandă adezivă peste craclurile dinamice pentru stoparea deteriorării frescelor de interior



Fig. 3.8. Intervenție prezervare-restaurare neadecvată

De asemenea, au fost incorect definitivate intervențiile de consolidare a unor elemente de zidarie, a zonelor lacunare păstrate drept marker și altele (Fig. 3.9).

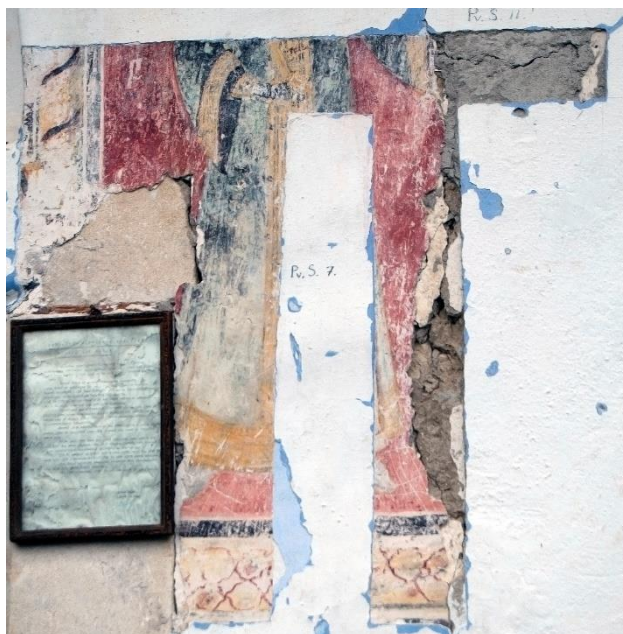


Fig. 3.9. Intervenții neconforme de consolidare și păstrarea de zone marker de referință

Exemplificând această situație, se observă în figura 3.10 o starea avansată de degradare a fațadelor de Sud și Est. Din imagini se pot observa cu ușurință cel puțin patru rânduri de var peste pictura originală. Se pot observa și urmele vandalismului prin mesaj, prin care cineva a dorit să-și mărturisească prezența în locul respectiv sau dragostea pentru o persoană, lăsând inimioare și alte caractere, prin incizii realizate pe zid [*Spiridon et al., 2017*].



Fig. 3.10. Biserica Sf. Arhangheli (1495), din Cicău, Județul Alba:
a.1 și a.2. Detalii cu intervenții inadecvate și semne de vandalism [*Spiridon et al., 2017*]

Prelevarea și prelucrarea probelor:

În figurile 3.12 și 3.13 se prezintă zonele de prelevare a materialului pictural al frescelor de interior și a varului din stratele suprapuse peste fresca de exterior.



Fig. 3.12. Zonele de prelevare a materialului pictural:
a. din frescele de la interior
b. și a varului din stratele suprapuse peste fresca din exterior

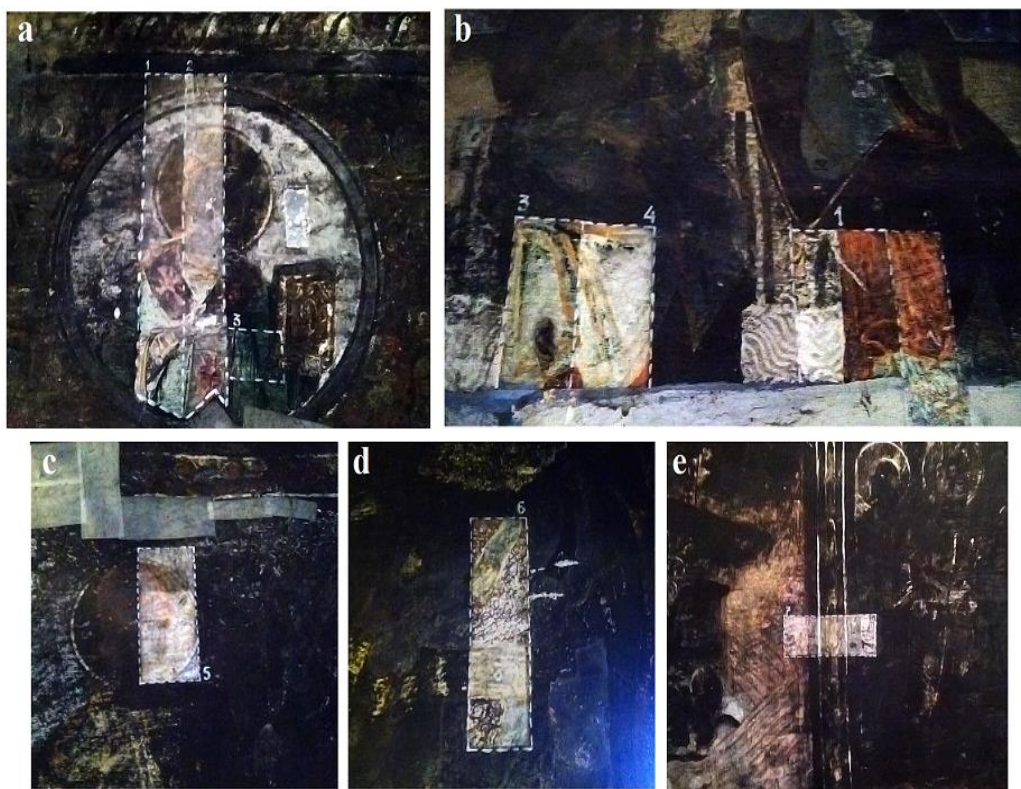


Fig. 3.14. Zonele curățate pentru analiza prin colorimetrie CIELAB și reflectografie UV-Vis și IR

Probele de material pictural au fost analizate prin microscopie optică, microscopie electronică cuplată cu spectrometrie de raze X și prin analiză termică în regim dinamic prin derivatografie Termică în regim dinamic (TG, DTA, DTG).

Analiza prin Microscopie Optică (MO) s-a realizat cu ajutorul unui microscop Carl Zeiss Axio Imager A1m, cu posibilitatea de a lucra în câmp întunecat sau luminos, în vizibil sau UV și care are atașat o cameră AXIOCAM

Analiza SEM-EDX s-a efectuat utilizând un model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania.

Pentru analiza termică în regim dinamic, microprobe de material pictural au fost analizate derivatografic cu ajutorul unui model LINSEIS.

Rezultate:

În figura 3.16 se prezintă microfotografiile SEM, iar în Tabelul 3.1 datele de analiză elementală evaluate din spectrele EDX ale celor două probe de culoare (ocru și verde) de la fresca de exterior și ale celor opt probe de var din straturile suprapuse peste fresca de exterior.

Conform datelor din tabelul 3.1, reiese faptul că procesul de carbonatare reprezentat prin concentrația în carbon, calciu și oxigen este o caracteristică arheometrică edificatoare, straturile de var au fost depuse în ordinea V1-V5. Evaluarea perioadei de aplicare, plecând de la anul pictării frescei de exterior 1781 și prin implicarea caracteristicilor chemometrice $\Delta C\% = C_{(i+1)} - C_{(i)}$, se poate aproxima ca primul de var s-a aplicat după cca. 6 - 8 ani ($\Delta C\% = 0$), ~1792, al doilea după 18-20 de ani ($\Delta C\% = 1,181$), ~1812, al treilea după alți cca. 48-50 ani ($\Delta C\% = 0,397$), ~1862, al patrulea după cca. 50-55 de ani ($\Delta C\% = 0,042$), ~1912, al cincilea după alți cca. 60-65 de ani ($\Delta C\% = 0,038$), ~1977. Este o încadrare bună pentru o perioadă de 220 ani.

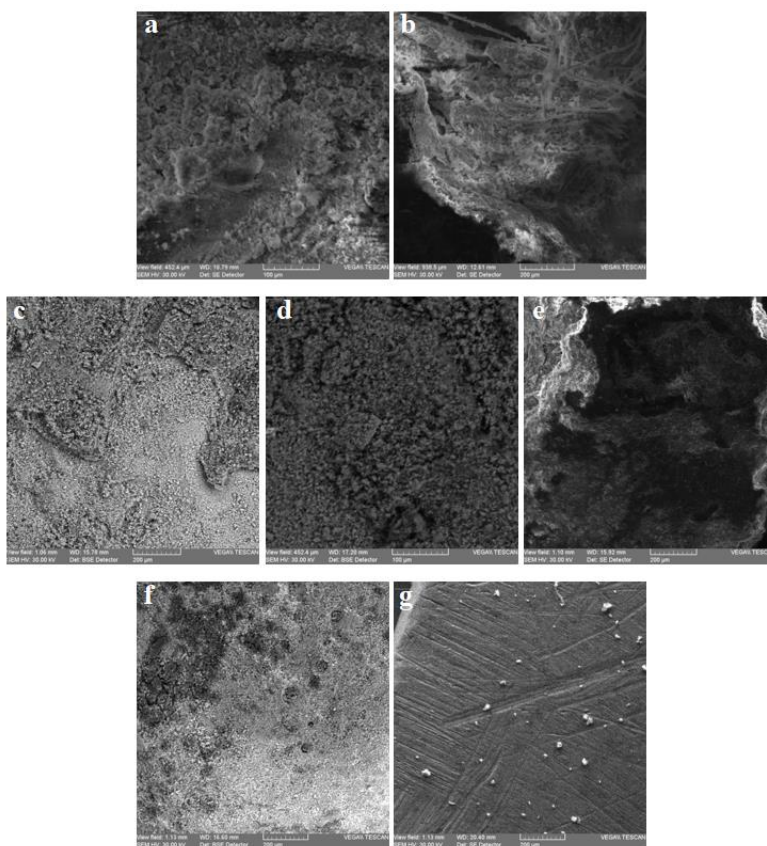


Fig. 3.16. Microfotografiile SEM, ale celor două probe de culoare (ocru și verde) de la fresca de exterior și doar cinci probe reprezentative de var din cele opt din straturile suprapuse peste fresca de exterior: a. ocru; b. verde; c. V1; d. V2; e. V3; f. V4; g. V5

Tabel 3.1. Compoziția elementală (%w) pentru cei doi pigmenți din fresca de exterior și cele cinci probe de var reprezentative (V1-V5)

Proba	Compoziția elementală în procente gravimetrice													
	Si	Al	Fe	Pb	Ca	Mg	Cl	Na	K	P	S	C	O	Cu
P verde	-	64.748	-	-	-	-	0.800	-	-	-	-	9.742	19.855	4.855
P ocru	1.649	0.995	-	8.925	43.276	1.069	0.784	-	-	0.582	0.891	-	41.829	-
V1	1.116	0.766	1.109	-	41.941	0.859	-	0.854	-	-	-	12.855	40.500	-
V2	2.606	1.186	1.153	-	40.271	1.037	-	-	3.530	-	-	12.071	38.146	-
V3	2.561	0.811	0.837	-	27.860	0.945	0.643	0.892	6.200	-	-	11.716	47.535	-
V4	1.134	0.477	-	-	30.330	1.741	-	0.876	-	-	-	11.712	53.730	-
V5	1.528	0.779	-	-	30.236	0.871	-	0.436	0.429	3.276	-	11.674	50.771	-

Caracteristicile arheometrice (pragul pierderilor de masa și domeniul de temperatură specific acestor pierderi) ale celor două probe de pigment evaluate din figura 3.10.a sunt aproape identice (diferențe de cca ~1%), ce demonstrează ca punerea în operă s-a realizat în același timp.

În schimb, pentru probele de var, aceste caracteristici prezintă trei praguri puternic diferențiate, ce corespund unor perioade de aplicare a straului respectiv, foarte diferențiat în timp: pentru proba V5 (stratul exterior) de cca. 40 de ani în urmă, apoi proba V4 - 105 ani, iar probele V3, V2 și V1 au fost aplicate pe o perioadă cuprinsă între 155 și 225 ani în urmă.

Capitolul IV. Soluții ecologice noi cu implicații în curățarea unei icoane de sec. XIX, a avut în atenție studiul eficienței unor noi sisteme apoase ecologice de curățare a picturilor vechi în tempera grasă, prin selectarea zonelor și elaborarea protocolului experimental de spălare, ce a presupus compararea efectului de curățare a supernatanților cu etalonul cu ajutorul colorimetriei CIE $L^*a^*b^*$.

Materiale utilizate:

S-au achiziționat din comerț, de la Plafar, plante pentru ceai de sunătoare (S1), de salvie (S2) și de rădăcini de lemn dulce (S3), care au fost divizate în râșnițe mecanice cu cuțite din inox și trecute prin sită granulometrică de 1.00 mm. Cu apă bidistilată de înaltă puritate (milliQ, R = 18.2 Ω) s-au preparat suspensii apoase, în raport gravimetric pudră din plantă: apă = 1:2

Instrumente și aparatură:

Cântăririle s-au efectuat pe o balanță analitică Partner WPS 210/C/2, cu o precizie la a treia zecimală (eroare 0,001 g), probele au fost realizate dublicat. Soluțiile rezultate (extractul apos) au fost centrifugate cu ajutorul unei centrifuge Mikro 22 R (Hettich, Germany). Extracțiile cu ajutorul ultrasunetelor s-a realizat pe o baie de apă Ultrasonic bath Selecta Ultrasons timp de 10 minute. Spectrele de absorbție au fost realizate cu ajutorul unui spectrofotometru UV-Viz

model Libbra S35 PC UV/VIS folosind cuve din cuarț cu drum optic de 1 cm, pe domeniul lungimi de undă $\lambda = 200\text{-}700\text{ nm}$.

Analizând cele șase probe la microscopul optic s-a putut evidenția morfologia și starea de conservare a vernisului, lianților și a pigmentilor utilizați. Inițial, probele prelevate, au fost studiate la mai multe grade de mărire ($50\times$ și $200\times$), dar cele cu rezoluție bună (Fig. 4.6), au avut gradul de mărire de $\times 100$.

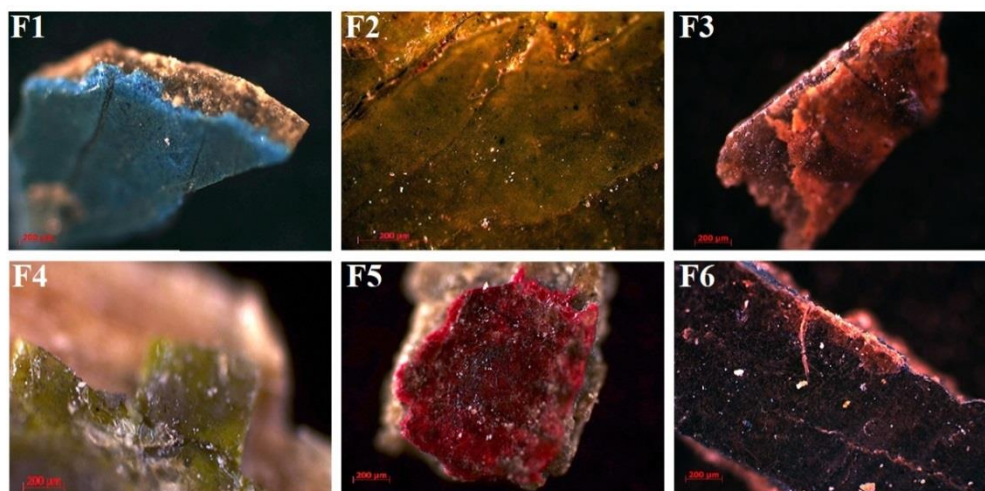


Fig. 4.6. Cele 6 probe prelevate din stratul pictural al icoanei Sfântul Gheorghe, mărire de $\times 100$

În prealabil, prin analiză vizuală s-au pus în evidență cracluri ale vernisului și stratului policrom, alături de fragilizarea stratului de preparație, cu prezența lacunelor din manipulare și utilizare. De asemenea, s-au evidențiat zonele cu depuneri aderente, ancrasate oxidativ sau cornifiate termic. Aceste microdeteriorări și degradări sunt identificate și pe cele șase probe analizate cu microscopul optic.

În continuare, starea de conservare a materialelor policrome a fost confirmată și prin analiza SEM (Fig. 4.7) pe baza modificărilor de compoziție chimică evaluate din spectrele EDX, folosind aceleași probe analizate prin OM.

Datele de compoziție elementală din Tabelul 4.2 confirmă modificări fine ale naturii chimice a principalilor pigmenți folosiți în realizarea icoanei, uleiului de in fiert ca liant și vernisului pe bază de colofoniu, unele sub influența depunerilor de murdărie organică, care au suferit procese de ancrasare sau cornifiere, alături de prezența unor exudate din atingere cu degetele sau buzele. Modificările semnificative le-au suferit carbonul și oxigenul, apoi ferul și plumbul prin procese de carbonatare.

Întrucât majoritatea pigmentilor fac parte din grupul pământurilor colorate sub formă de oxizi, cristalo-hidrați, acvo și hidroxo-complecși, care au stabilitate și rezistență climatică bună a permis evidențierea principalelor culori folosite la punerea în operă [Poli et al., 2017].

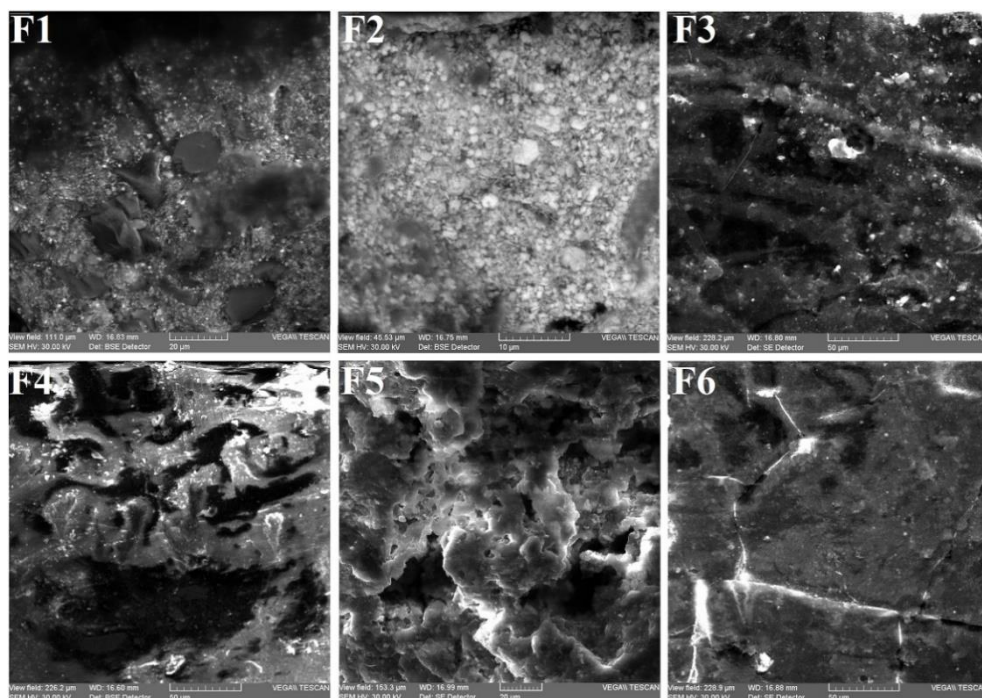


Fig. 4.7. Microfotografiile SEM a celor șase probe

Tabelul 4.2. Compoziția elementală a celor șase probe analizate

Proba	Compoziția elementală în procente gravimetrice														
	Si	Al	Fe	Pb	Ca	Mg	Zn	Cl	Na	Ti	K	P	S	C	O
F1	1.704	0.780	0.352	5.589	4.963	-	21.642	0.237	0.164	-	0.373	-	3.291	13.944	45.433
F2	1.245	1.433	0.541	4.709	2.068	1.144	1.299	-	2.373	-	0.389	-	0.674	19.596	63.952
F3	2.433	1.365	0.623	5.654	1.730	0.938	1.104	0.602	2.330	-	0.550	0.385	-	13.822	68.456
F4	14.535	9.040	0.723	-	3.793	4.435	1.325	2.999	6.309	1.165	2.281	-	5.051	12.939	35.396
F5	13.798	5.521	2.618	-	4.505	1.369	7.786	-	1.704	0.578	1.945	-	1.184	6.699	44.623
F6	2.066	1.222	0.715	7.556	2.469	0.599	1.365	-	1.626	-	0.521	0.375	-	14.166	67.312

Astfel, fondul albastru are în compoziție ultramarin ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), combinat cu verde pământ ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})[\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), alb de plumb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) și negru carbon (C), determinate pe baza rapoartelor molare ale elementelor chimice K, Ca, Zn, Pb, S și Fe pentru proba F1.

La proba din aureola (F2), s-a identificat albul de plumb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), ocru galben ($\text{FeO}(\text{OH})$) și verde pământ ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), demonstrat prin prezența următoarelor elemente: Ca, Al, C, S, Si, Pb, Cr, Zn.. Proba din carnație (F3) conține amestecuri de pigmenți pe bază de pământ verde ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), galben ocru ($\text{FeO}(\text{OH})$), negru carbon (C) și alb de plumb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), susținut de prezența în spectru EDX a următoarelor elemente chimice: Cl, Fe, K, Zn, Mg.

Fondul verde conține pământ verde ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$), galben ocru (FeOOH) și negru carbon (C), conform elementelor Cl, Ti, Zn, K, Fe, Ca, Mg, Na și Al, prezente în proba F4. Veșmântul albastru din proba F5 are în compoziție ultramarin ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), negru carbon (C) și alb de plumb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), conform elementelor Mg, K, Fe, Ca, Al, Si, Pb. Veșmântul roșu din proba F6 conține ocru-roșu (Fe_2O_3), umbre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$), galben ocru (FeOOH) și negru carbon (C), confirmat de prezența Ti, Mg, S, Fe, Zn, Al, Na.

Comparând capacitatea de curățare a celor 12 extracte în funcție de valorilor ΔE^* pentru testele realizate după cinci operații de ștergere consecutivă (Fig. 4.9) se constată o descreștere în sensul: $\text{S2U} > \text{S3E} > \text{S3U} > \text{S3B} > \text{S3M} > \text{S1U} > \text{S2E} > \text{S1E} > \text{S1B} > \text{S1M} > \text{S2B} > \text{S2M}$. Se poate spune că pe lângă supernatantul de salvie prin ultrasunete, cel de lemn dulce obținut prin cele patru condiții este mai eficient în operațiile de spălare. Sunătoarea, situată pe poziția trei, cu toate că are un conținut ridicat de glicozide de natură flavonică, caracterul astringent o situează după salvie, care conține uleiuri volatile reprezentate prin substanțe terpenice, tuiona, tuiol, salven, sabinol, taninuri, principii amare, glicozide, polifenoli și rășini, respectiv după lemnul dulce care conține saponine triterpenice, fitosterolilor și flavonoizilor (liquirizina), componenți recunoscuți ca fiind emolienți și cu capacitate de spălare prin sistemele micelare și microspumele pe care le formează [Renda et al., 2016; Iurcovschi et al., 2020].

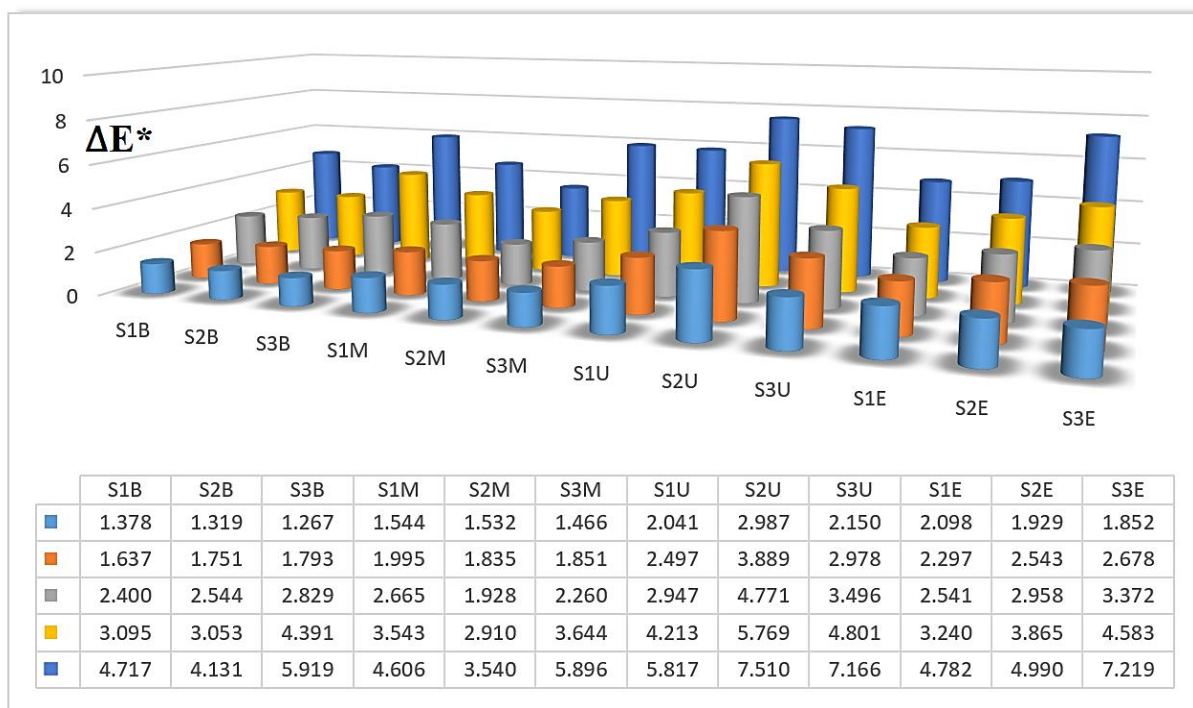


Fig. 4.9. Colorimetrie CIEL*a*b* cu extractele obținute prin fierbere (S1B-S3B), microunde (S1M-S3M), ultrasonicare (S1U-S3U) și la temperatura camerei (S1E-S3E)

Capitolul V, intitulat *Autentificarea și stabilirea valorii patrimoniale a unei fresce de interior în vederea schimbării sistemului iconografic prin eliminare și repictare*, prezintă studiul unor expertize privind autentificarea, stabilirea stării de conservare și evaluarea elementelor patrimoniale și a funcțiilor patrimoniale a frescei de la Biserica “Sf. Spiridon” din localitatea Țigănași, jud. Iași, în vederea eliminării totale sau parțiale și repictarea acesteia, iar pentru acest demers, a fost elaborat o serie de obiective: determinarea stării de conservare a frescei (prin analiza naturii materialelor picturale și a efectelor evolutive de deteriorare și de degradare), evaluarea elementelor estetic-artistice prin analiza plastică și evoluția caracteristicilor structurale de la punerea în operă până în prezent și determinarea funcțiilor patrimoniale (estetic-artistice, istorico-documentare, tehnico-științifice și liturgice sau spirituale) și stabilirea valorii culturale și istorice.

Pentru analiza materialelor picturale s-au folosit două tehnici instrumentale:

a) Microscopia optică în lumină reflectată, cu ajutorul unui microscop CARL ZEISS AXIO IMAGER A1m, cu camera AXIOCAM atașată și

b) Microscopie electronică de baleiaj, cuplată cu spectrometrie de Raze X (SEM-EDX), folosind microscop electronic (SEM), modelul VEGA II LSH, cuplat cu un spectrometru cu raze X (EDX), model QUANTAX QX2.

Microprobele de material pictural (preparație, pigmenti și liant) analizate prin microscopie optică, în secțiune stratigrafică și pe suprafața planimetrică, au fost preparate prin înglobare în rășină incoloră, iar pentru analiza prin SEM-EDX, s-au depus în strat subțire pe banda adezivă cu C.

Prelevare probelor de material pictural s-a făcut prin selectarea anumitor zone cu picturi deteriorate și degradate, a căror materiale picturale ridicau unele probleme privind natura chimică și starea lor de conservare.

Zonele de prelevare au fost marcate numeric și foto fixate digital (Fig. 5.4). S-au extras 22 de microprobe cu ajutorul unui bisturiu, care apoi au fost introduse în fiole mici din plastic, cu capac etanș, etichetate corespunzător.

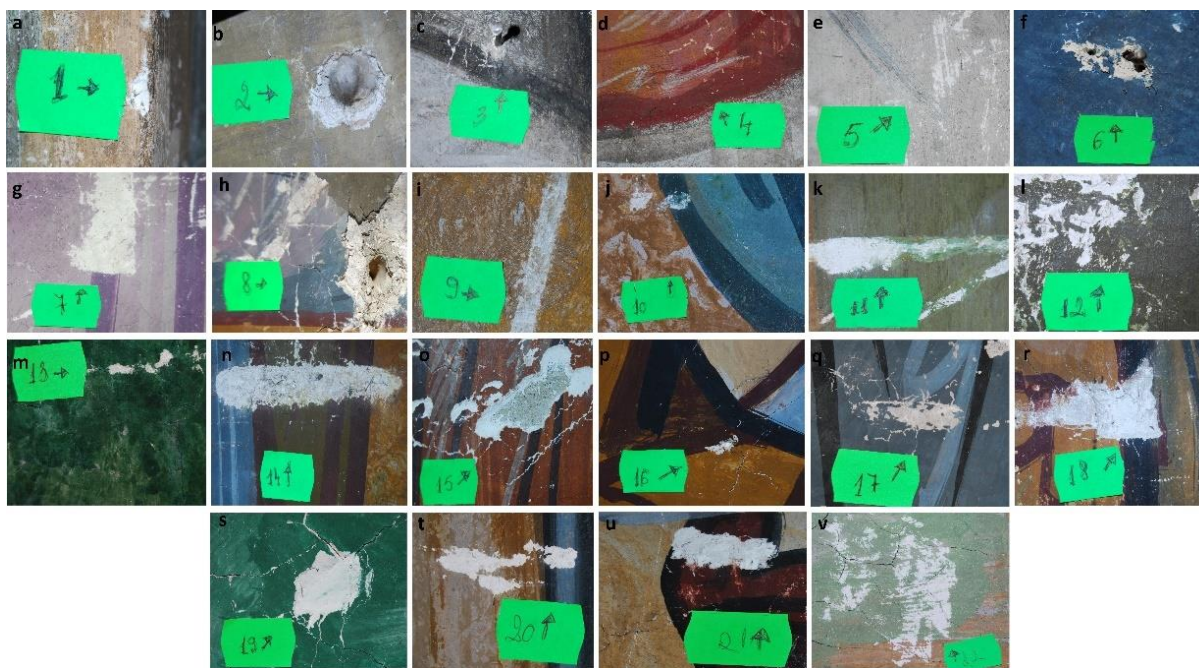


Fig. 5.4. Fotografii cu cele 22 de zone de prelevare

Microfotografiile MO a celor 22 de probe picturale prelevate din zonele reprezentative ale frescei, din punct de vedere al stării de conservare și al cromaticii, sunt prezentate în figura 5.5.

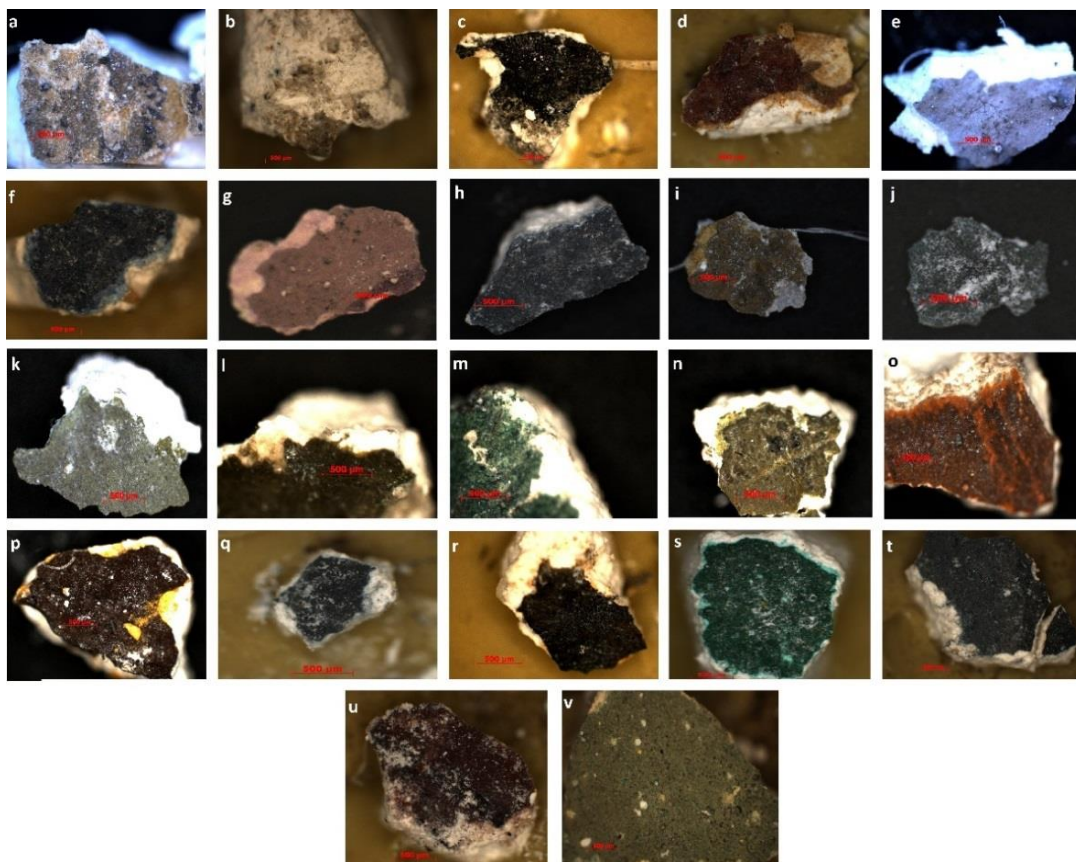


Fig. 5.5. Fotografia microprobelor, realizate la microscopul optic, în lumina albă (50×):

a. 1; b. 2; c. 3; d. 4; e. 5; f. 6; g. 7; h. 8; i. 9; j. 10; k. 11; l. 12;
m. 13; n. 14; o. 15; p. 16; q. 17; r. 18; s. 19; t. 20; u. 21, v. 22

Din microfotografiile OM (50x) se desprind următoarele aspecte:

- toate microprobele prezintă, pe lângă stratul de culoare, și o porțiune din *intonacco* (stratul subțire de la suprafață, preparat din pastă de var, peste *arriccio* și stratul de clivisire sau netezire a zidăriei), la toate microprobele acesta este bine conservat.

- cele 22 de microprobe au peste stratul de culoare o peliculă continuă de murdărie aderentă;

- dintre culori cele mai afectate din punct de vedere al efectelor de degradare prin fragilizare sunt: verde (Fig. 5.5b, i, k, m, s și v), ocru (Fig. 5.5a), umbra arsă și tonurile de roșu maroniu (Fig. 5.5d, o, p și u) și negru (Fig. 5.5c);

- din punct de vedere al deteriorărilor (cracluri dinamice, solziri și lacune) cele mai afectate culori sunt: ocru (Fig. 5.5a, i și n), negru (Fig. 5.5c), verde (Fig. 5.5j, m, s și v), roșu și maron (Fig. 5.5d, o, p și u);

- majoritatea celor 22 de probe prezintă ambele efecte atât de deteriorare, cât și de degradare, puse pe seama *incompatibilității* materialelor folosite la realizarea peliculei de culoare peste *intonacco* (folosirea unor coloranți sensibili în medii alcaline și degradabile fotochimic) și a nerespectării tehnicii picturii în frescă, prin trecerea frecventă „convenabilă pentru autor” la tehnica mixtă sau prin realizarea de contraste, retușuri și degradeuri;

- rata deteriorărilor și degradărilor de la punerea în operă până în prezent este foarte ridicată, nespecifică frescelor, a căror rezistență este foarte mare în comparație cu picturile realizate în tehnica mixtă și/sau *al secco*, aspect pus pe seama unei specializări modeste a autorului (zugrav bisericesc provizoriu) cu privire la modul de punere în operă a frescelor și selectarea compatibilă a pigmentilor;

- tehnica utilizată la punerea în operă este o combinație între fresca albă și tehnica mixtă, cu suprapuneri de culori;

Dintre cele 22 de probe de material pictural au fost selectate 8 de culoare (strat pictural din microprobele inițiale: 1 – a; 2 – b; 4 – c; 6 – d; 7 – e; 8 – f; 13 – g; 14 – h) și o probă de *intonacco* (i), a căror suprafață policromă era bine individualizată și care a permis identificarea naturii culorii folosite (colorant sau pigment), prin utilizarea metodei SEM-EDX.

Inițial, cele 8 probe de culoare și una de preparare (*intonacco*) au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj, când s-a evidențiat morfologia și distribuția microstructurilor de culoare, prezența diferitelor forme de degradare ale naturii chimice (ancrasări oxidative, deplasări cromatice fotochimice, osmoze, difuzii, disoluții, recristalizări, exudate și dispersii reactive) și deteriorării ale stării fizice (cracături, vezicații, solziri, microlacune etc.).

În figura 5.6 se prezintă microfotogramele SEM a celor 8 probe de culoare (Fig. 5.6a-h) și una de *intonacco* (Fig. 5.6i).

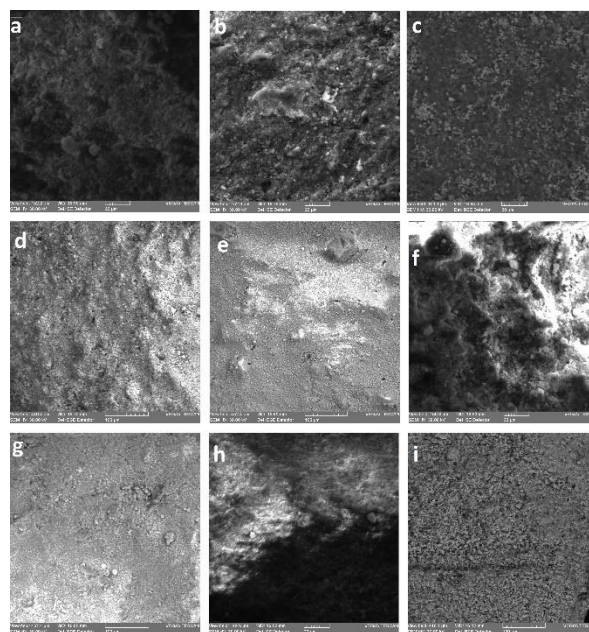


Fig. 5.6. Microfotografiile SEM pentru probe reprezentative de la analiza microscopică

Din analiza microfotografiilor SEM se desprind următoarele observații:

- majoritatea culorilor prezintă morfologii rugoase de suprafață, puse pe seama neuniformității *intonacco*-ului, datorată existenței granulelor de carbonați și alumino-silicați (Fig. 5.6b, d, e și g) prezenți la punerea în operă (varul nefiind corespunzător din punct de vedere al purității, gradului de hidratare și de carbonatare), dar și a structurilor de ancrasare a murdăriei (Fig. 5.6a, c și f), rezultate din piroliza hidrocarburilor (arderea lumânărilor și a uleiului din candelă), precum și unor procese de disoluție cu pierdere de culoare și formarea de microcrevase (Fig. 5.6h);
- referitor la preparație (*intonacco* - Fig. 5.6i), aceasta prezintă o granulometrie uniformă, cu micro pori și cu cracluri transversale și fisuri longitudinale din contragere.

Spectrele EDX sunt prezentate în figura 5.7, iar compoziția chimică elementală a celor 8 probe de culoare și a celei de *intonacco*, evaluate în baza spectrelor EDX, este dată în Tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Compoziția chimică elementală (procente gravimetrice și atomice), evaluată pe baza spectrelor EDX a suprafeței de culoare a probelor analizate

Proba		P1 (Strat pictural din microproba1)	P2 (Strat pictural din microproba2)	P3 (Strat pictural din microproba 4)	P4 (Strat pictural din microproba 6)	P5 (Strat pictural din microproba 7)	P6 (Strat pictural din microproba8)	P7 (Strat pictural din microproba13)	P8 (Strat pictural din microproba14)	P9 (Proba de intonacco)
Elementul chimic										
Ca	wt, %	37,04981	25,9164	42,04859	41,31897	48,19624	27,85094	37,94753	25,47908	68,46241
	at, %	21,83979	16,8705569	55,60913	36,43723	30,45438	11,90553	20,66035	10,37322	47,51617
C	wt, %	0,77612	0,539036	0,001463	0,381758	0,175218	2,949621	0,877325	3,407161	0,049755
	at, %	1,526576	1,17084511	0,006455	1,123338	0,369438	4,207284	1,593828	4,628597	0,115226
O	wt, %	43,46295	37,96829	0,098537	19,05994	38,01045	76,44286	50,72856	73,80528	28,06346
	at, %	64,17768	61,9124708	0,326435	42,10366	60,16474	81,85553	69,18456	75,2696	48,79022
Si	wt, %	2,198405	1,851009	2,155947	1,720078	1,277865	0,35941	1,270124	1,223259	1,511389
	at, %	1,849244	1,71944020	4,068708	2,164551	1,152246	0,219242	0,986789	0,710677	1,496888
Al	wt, %	1,267724	1,730216	2,060204	1,126008	1,334617	0,059781	1,382814	0,938717	0,929785
	at, %	1,110009	1,67299462	4,047102	1,474947	1,252659	0,037959	1,118298	0,56768	0,958542
Fe	wt, %	6,6108	18,85322	15,31456	1,612414	-	-	-	19,57048	-
	at, %	2,796551	8,80737419	14,53468	1,020419	-	-	-	5,717913	-
Ti	wt, %	0,791549	10,77873	-	-	4,555535	4,52423	-	-	-
	at, %	0,390564	5,87319350	-	-	2,409506	1,618845	-	-	-
Zn	wt, %	-	-	-	1,458861	-	-	-	-	-
	at, %	-	-	-	0,788505	-	-	-	-	-
Cd	wt, %	-	-	-	-	2,826119	-	-	-	-
	at, %	-	-	-	-	0,63669	-	-	-	-
Ba	wt, %	-	-	34,99851	26,29467	-	-	-	-	-
	at, %	-	-	13,5078	6,767125	-	-	-	-	-
Mg	wt, %	0,973301	0,875388	-	0,996759	1,285291	0,100946	1,781536	1,339458	0,98121
	at, %	0,946063	0,93964887	-	1,449426	1,33921	0,071156	1,599408	0,899227	1,122953
Na	wt, %	1,653262	-	-	-	1,205021	-	2,943009	1,201076	-
	at, %	1,69893	-	-	-	1,327403	-	2,793298	0,852456	-
K	wt, %	1,250936	1,198034	2,424565	-	-	-	-	-	-
	at, %	0,755868	0,79941497	3,286826	-	-	-	-	-	-
S	wt, %	3,307861	0,287682	2,790706	5,354391	1,131637	0,119916	1,895559	1,927139	-
	at, %	2,437086	0,23406070	4,612857	5,901564	0,893727	0,064069	1,289891	0,980627	-
P	wt, %	0,362987	-	-	0,674146	-	0,036868	0,590084	-	-
	at, %	0,276864	-	-	0,76924	-	0,020393	0,4157	-	-
Cl	wt, %	0,292291	-	-	-	-	-	0,581458	-	-
	at, %	0,194775	-	-	-	-	-	0,357874	-	-

Cele mai evidente dintre aceste aspecte care impun repictarea sunt:

- din punct de vedere estetic-artistic, întreaga frescă de interior are o cotă valorică foarte mică, fiind puternic deteriorată și degradată datorită utilizării de materiale incompatibile, având abateri cromatice evidente, cu policromii și scene iconografice neadecvate Erminiei ortodoxe, fără valoare patrimonială;

- din punct de vedere istorico-documentar, atât fresca, care este relativ recentă (29 de ani), cât și valoarea autorului (a primit abia în 2012 autorizația de zugrav bisericesc provizoriu, conform datelor furnizate de site-ul [www.patriarhia.ro/examene-de-autorizare-oranizate-de-catre-comisia-de-pictura-bisericeasca-2012--446.html], nu ridică probleme de referențiere ca autenticitate sau grad de originalitate, neavând valoare istorico-documentară;

- din punct de vedere tehnico-științific, de asemenea, fresca nu dovedește că autorul în realizarea ei a stăpânit tehnica artistică și tehnologia de punere în operă, respectiv nu are noțiuni privind chimismul comportării pigmentilor și coloranților comerciali în dispersii de tip sol-gel alcalin, având un nivel modest de specializare în realizarea frescelor.

Capitolul VI. *Compoziție și procedeu de curățare umedă a picturilor și poleirilor vechi pe suport de lemn*, se prezintă elaborarea și descrierea unei invenții cu privire la o compoziție și o metodologie de curățare a artefactelor policrome și poleirilor vechi pentru îndepărtarea depunerilor superficiale semiaderente sau aderente, care afectează estetica, patina de vechime, laviurile, straturile de pictură și vernisurile. Procedul are drept scop valorizarea prin reintroducerea artefactelor în circuitul muzeal. Acesta a parcurs în experimente două direcții principale: evaluarea rezistenței la îmbătrânirea accelerată a unor supernatanți apoși, obținuți din ceaiuri de plante medicinale uscate din flora spontană și sucuri din rădăcinoase de legume și fructe indigene ajunse la maturitate (aplicați în strat subțire pe suprafețe neutre și policrome) și optimizarea rețetelor de curățare a murdăriei și altor depuneri nedorite de pe suprafețele policrome, folosind compoziții polinare din supernatanții studiați, mergând gradual de la sistemele dinare la cele cu mai mult de cinci componenți.

Se utilizează un amestec apos de supernatanți limpezi, proaspăt preparați, din ceaiuri de sapunaria, busuioc, mătase de porumb și mușetel, respectiv din sucuri de țelină, pătrunjel și hrean amestecate în raport volumetric de 1:1:1:1:2:2:2, care după stabilizare se aplică gradual pe suprafețe mici de la 1,0 la 4,0 cm², prin ștergere cu batișoane de vată îmbibată în acest amestec diluat cu apă dublu distilată în raport volumetric 1:1. Înainte de începerea operației de curățare, se prepară cei șapte supernatanții limpezi din patru ceaiuri de plante uscate și trei sucuri din rădăcinoase ajunse la maturitate, care s-au centrifugat, primele cu 15.000 rpm, iar celelalte cu 18.000 rpm, iar după separarea prin decantare s-au amestecat ușor, ca apoi după stabilizare s-au diluat în raport volumetric 1:1 cu apă dublu distilată. De asemenea, înainte de a trece la operația de curățare, în funcție de mărimea suprafeței, caracteristicile chimice și fizico-structurale ale policromiei și a murdăriei se pregătesc separat o serie de sisteme: pentru udare/emoliere, ștergere/spălare, devernizare/revernizare, cu primele se efectuează inițial testul de spălare, iar după stabilirea etapelor și timpilor de lucru se trece la curățarea propriu-zisă. După îndepărtarea urmelor de supernatanți suprafața curățată se usucă, se îndepărtează vernisurile degradate și se

revernisează. În final, se va monitoriza comportării intervenției de curățare pentru o perioadă de 6 luni până la un an, la intervale de 7 zile, când se studiază prin analize vizuale, colorimetrice (CIE L*a*b*), profilometrice și cele de reflectografie în UV, viz și IR.

Scopul invenției constă în curățarea umedă eficientă a depunerilor sub forma înnegririlor de vreme a picturilor și artefactelor vechi, cu suprafețe policrome sau poleiri, prin folosirea unor sisteme apoase ecologice cu capacitate mare de spălare, în vederea valorizării acestora prin reintroducerea în circuitul turistic.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în utilizarea unei compoziții apoase sinergice pe bază de supernatanți din ceaiuri din puderețe plante medicinale uscate, din flora spontană și sucuri din rădăcinoase de legume indigene, ajunse la maturitate și a unui procedeu de aplicare, care implică un test de spălare, aferent unei cazuistici date privind tipul picturii, natura materialelor picturale și starea lor de conservare, pentru optimizarea proceselor, compatibilizarea etapelor, stabilirea timpilor de execuție, aferente operațiilor procedurii.

Capitolul VII. Impactul tratamentului insetofugic a petrolului roșu de câmpeni la o icoană de sec. XVIII, a avut în vedere impactul tratamentului cu dispersii pe bază de petrol roșu asupra lemnului policrom, folosit pentru stoparea atacului xilofagic, acesta fiind studiat cu ajutorul tehnicilor OM, SEM-EDX, micro-FTIR și CIEL*a*b*.

Majoritatea soluțiilor implicate în experimente impun înainte de aplicare studii de compatibilizare a tratamentului, întrucât nu au specificitate în legătură cu plaja largă a esențelor de lemn, stărilor de conservare, vechimii obiectelor, conservabilității patinei și a stratului policrom, mediului climatic de păstrare etc. [[Vasilache et al., 2009a](#); [Sandu et al., 2000](#)].

Astfel, s-au debitat dintr-o tăblie de tei cu policromie și atac xilofagic (Fig. 7.3a) două mostre cu dimensiuni de 40mm lungime și 50mm lățime: una a fost tratată cu petrol roșu de Câmpeni (Fig. 7.3b), iar cealaltă a fost păstrată ca martor (Fig. 7.3c). Tratamentul s-a realizat prin pensulare și injectare. Au fost prelevate probe din cele două mostre și analizate prin microscopie optică (OM) și electronică (SEM) în vederea stabilirii gradului de penetrare al soluției de tratament. Proba tratată a fost analizată prin colorimetrie CIEL*a*b* pentru a stabili abaterea cromatică în urma tratamentului. După ce s-a evaluat impactul tratamentului cu petrol roșu de Câmpeni s-a trecut la tratarea icoanei luată în studiu.

În ce privește tratarea icoanei cu petrol roșu, într-o primă etapă, pentru a proteja stratul pictural, acesta a fost acoperit cu hârtie japoneză Manila (greutate de 19g/m^2 și $\text{pH} = 8$) folosind ca adeziv clei de iepure (Masserini-Italia) în concentrație de 3%, prin pensulare într-un mod uniform (Fig. 7.4). Pentru coeziunea acestora a fost folosită o spatulă caldă deasupra unei folii de poliester melinex Bresciani (grosime 23μ) împreună cu hârtia de filtru Bresciani ce are o densitate de 250g/m^2 și un $\text{pH} = 7$ (care a absorbit excesul de clei). Apoi suportul icoanei a fost aspirat în vederea eliminării insectelor și a excrementelor acestora. A urmat tratarea versoului cu petrol roșu de Câmpeni prin pensulare, iar în găurile de zbor s-a introdus prin injectare.

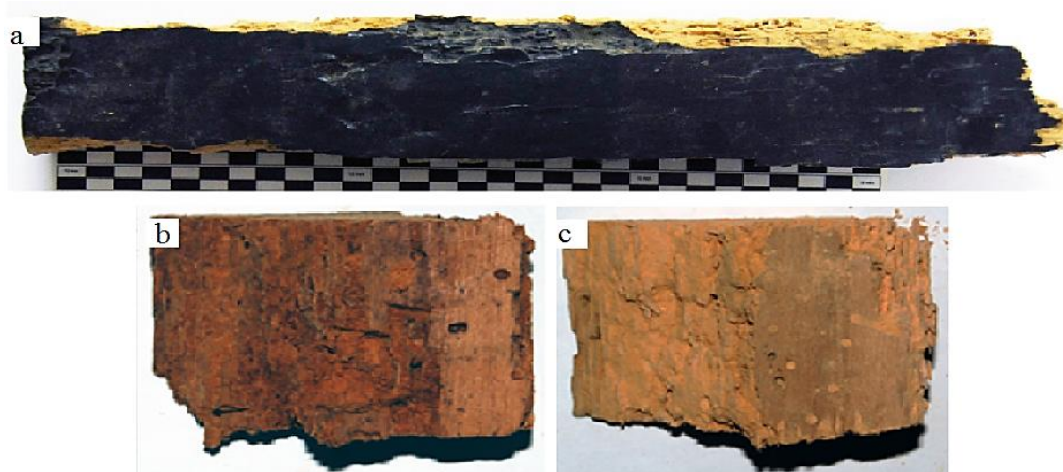


Fig. 7.3. Probele folosite în analiză: a - tăblie cu policromie; b – proba tratată cu petrol roșu; c – proba martor



Fig. 7.4. Detaliu de acoperire cu hârtie japoneză

Pentru a determina specia insectei xilofagice prelevate din suportul de lemn al icoanei, s-au urmarit caracteristicile morfologice la microscopul optic (Fig. 7.5) și cel electronic (Fig. 7.6). Insecta a fost analizată pe ambele părți (anterior și posterior), astfel s-a putut identifica un adult din specia *Anobium punctatum* [Darles. et al, 2013; Paul et al., 2008].

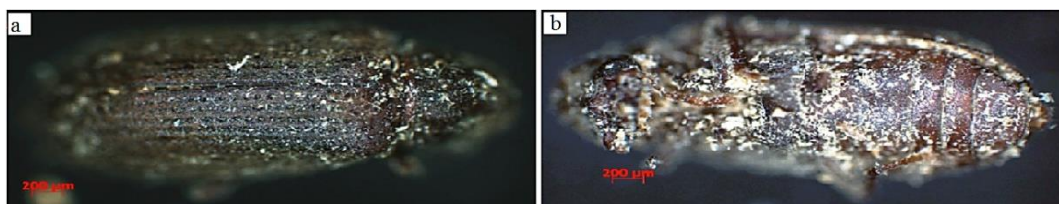


Fig. 7.5. Imagini OM ale insectei la mărire de 50X:
a – anterior; b – posterior



Fig. 7.6. Imagini SEM, la mărire de 120X, SE:
a –anterior; b –posterior

Pentru conservarea lemnului a fost utilizat un tratament ecologic cu „petrolul roșu de Campeni”, care acționează ca și consolidant al lemnului fragilizat. Acesta a fost mai intai utilizat pe proba debitată din tăblie, prin pensulare si injectare alternativa a 20 ml de petrol rosu la diferite intervale de timp, până la absorbție totală (Fig. 7.7). În urma tratamentului s-a constatat o scădere a porozității materialului datorată absorbției petrolului roșu în fibră lemnoasă.

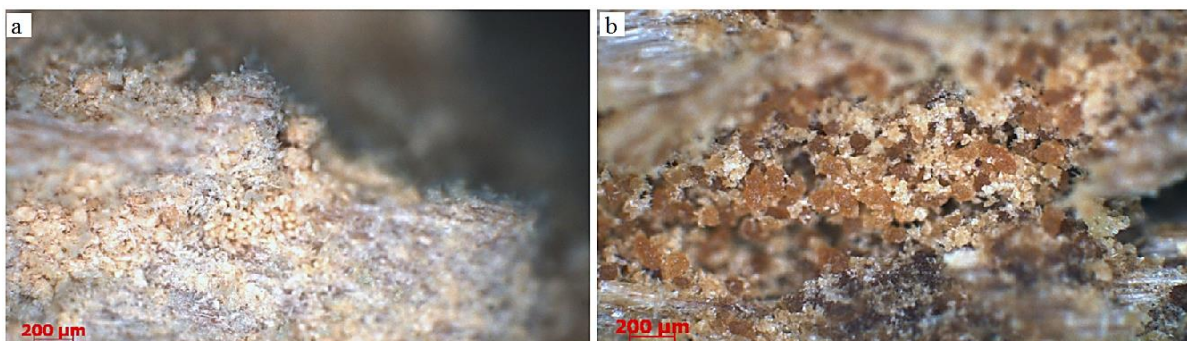


Fig 7.7. Microscopie optică: a – proba netratată; b – proba tratată

În Fig. 7.8 și 7.9 se prezintă comparativ compoziția chimică evaluată din microfotograma SEM a secțiunii transversale pentru probele din lemn de tei vechi netratat, respectiv vechi tratat cu petrol roșu și a spectrului EDX.

În urma tratamentului cu petrol roșu a crescut concentrația în carbon datorită ponderii ridicate în compuși organici. De asemenea, s-a identificat prezența Fe ceea ce înseamnă ca petrolul a fost reținut de fibră lemnoasă.

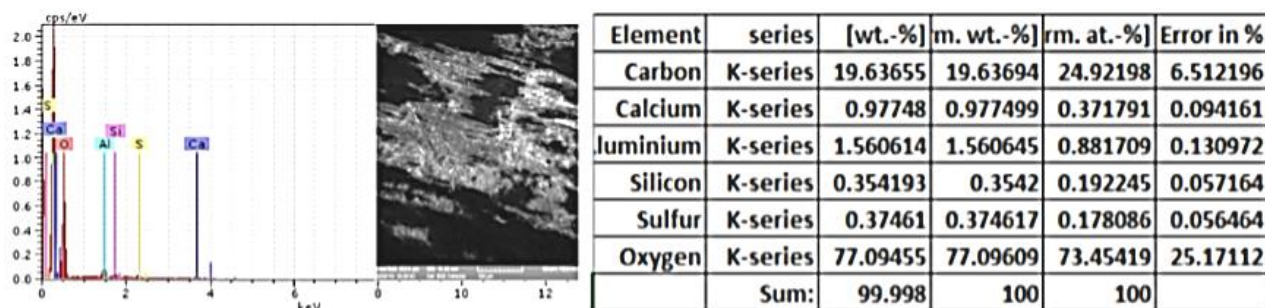


Fig. 7.8. Microfotograma SEM, spectrul EDX și compoziția pe lemnul de tei vechi netratat

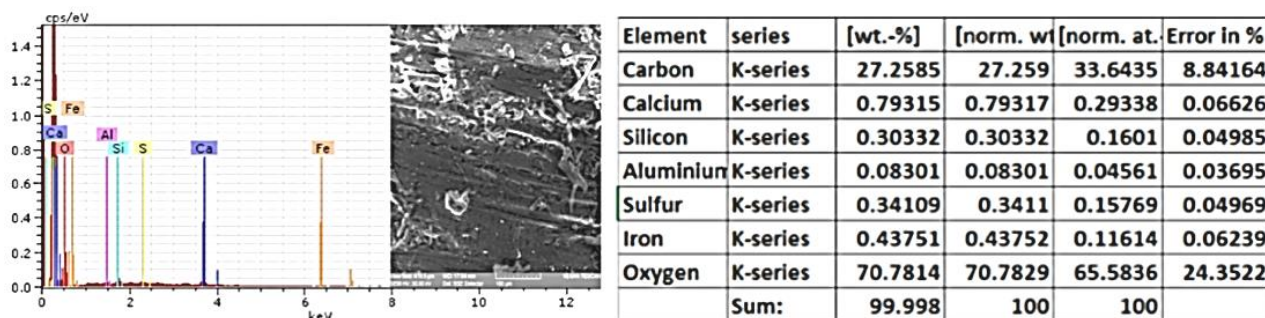


Fig. 7.9. Microfotograma SEM, spectrul EDX și compoziția pe lemnul de tei vechi tratat cu petrol roșu

În Fig. 7.10, sunt reprezentate spectrele FT- IR ale lemnului netratat comparativ cu cel tratat și al petrolului roșu. Întrucât, lemnul vechi suferă procese de degradare oxidativă (grupările alcoolice trec în carbonilice, iar acestea în carboxilice) și de depolimerizare până la formare de 1 – 6 - anhidro - β - D – glucopiranoză, când vor fi afectate în primul rând grupările C=O (1738 cm^{-1}), apoi cele O-H (1647 cm^{-1}) și C-O-C de tip β -glicozidic (1173 cm^{-1}) lucru foarte bine evidențiat în spectre [Lo Monaco et al., 2013]. De remarcat faptul că în spectrele obținute există trei zone comune, cu modificări semnificative atât la lemn, cât și la principiile active de preservare, amintim aici cele trei picuri din domeniul $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$, apoi picurile din domeniul $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ și $1350\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ și în sfârșit picurile din domeniul $950\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

Primul set de picuri din domeniul $2850\text{-}2960\text{cm}^{-1}$, cu maximele la 2922 cm^{-1} și 2854cm^{-1} , care corespund vibrațiilor de valență caracteristice grupării C-H suferă modificări datorate, pe de o parte, proceselor de oxido-reducere, iar pe de altă parte, interacțiilor dintre lemn și principiile active.

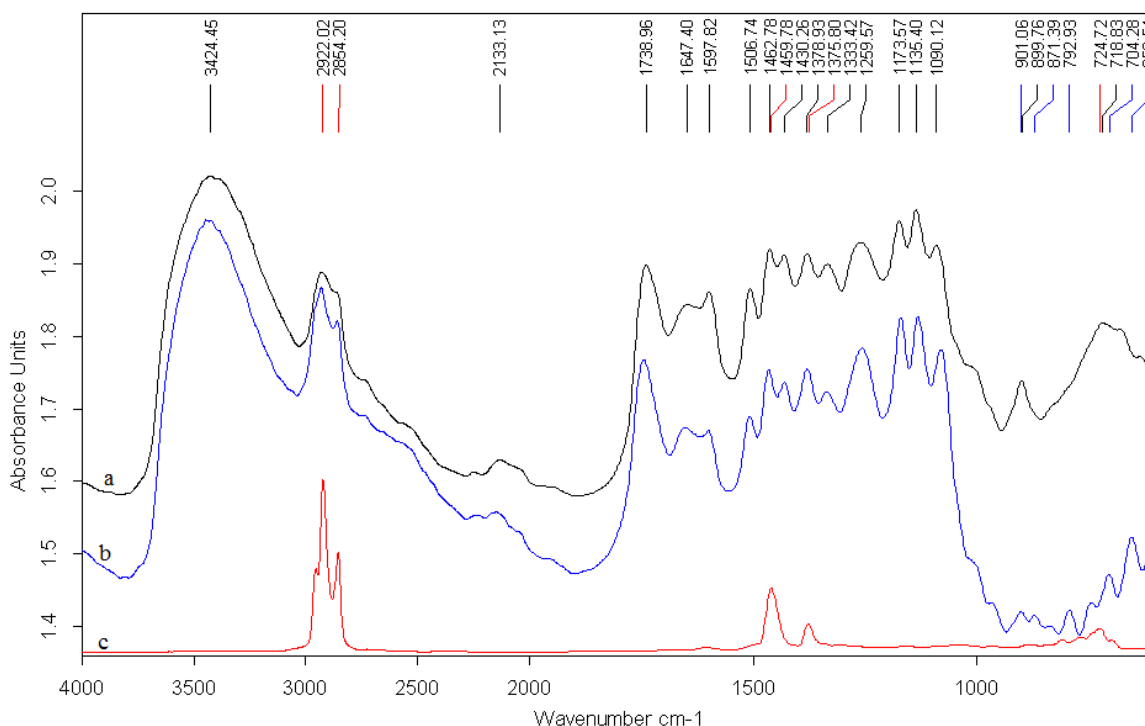


Fig. 7.10. Spectrele FT-IR ale probelor analizate:
a – lemn de tei netratat, b – lemn de tei tratat cu petrol roșu, c – petrol roșu

Astfel, pentru petrolul roșu sunt specifice o serie de grupări funcționale caracteristice benzilor de vibrație:

a. Grupările C-H (de la carbon primar, secundar sau terțiar), cu cele trei picurile de la 2955.01cm^{-1} , 2922.19cm^{-1} și 2854.20cm^{-1} , care se suprapun foarte bine peste cele două picuri ale lemnului de la 2922.02cm^{-1} și 2854.20cm^{-1} și care în urma interacției cu acesta prezintă absorbanta mult atenuată. Această grupare permite aprecierea gradului de penetrare a petrolului roșu în lemn.

b. Grupările C-H din olefine și hidrocarburi aromatice, cu picurile de la 1459.78cm^{-1} și 1375.80cm^{-1} . Și acestea pot comensura efectul de penetrare, mai ales primul pic, a cărei absorbanta crește puțin;

c. Grupările C-H din olefine reprezentate prin picul de la 724.72cm^{-1} este de asemenea activată în urma interacțiilor dintre suport și petrol, prezentând o absorbantă ceva mai ridicată, care permite foarte ușor evidențierea efectului de penetrare.

Variația absorbanței pentru grupările active ale petrolului roșu demonstrează că majoritatea componentelor parafinici cu un număr ridicat de atomi de carbon se concentrează spre suprafața lemnului, atât la exterior, cât și în porii interiori, după care urmează componentele aromatice și apoi parafinele inferioare.

Un lucru foarte important pe care trebuie să-l remarcăm este faptul că, alături de spectrele obținute, prin intensitatea picurilor, poziția lor în spectru și modificarea rezultată în urma interacțiilor lemn-petrol roșu confirmă compatibilitatea chimică a celor două sisteme.

În tabelul 7.1 sunt redate valorile obținute prin analiza $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$, iar în Fig. 7.11 se prezintă abaterea cromatică ΔE^* în urma tratamentului cu petrol roșu.

Tabel 7.1. Valorile obținute prin analiza $\text{CIEL}^*\text{a}^*\text{b}^*$ a probei tratate cu petrol roșu

Time (h)	L^*	a^*	b^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔL^2	Δa^2	Δb^2	$(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)$	ΔE^*
Standard	30.46	6.27	8.78								
24	29.14	5.92	6.36	-1.3200	-0.3500	-2.4200	1.7424	0.1225	5.8564	7.7213	2.7787
48	29.29	6.03	6.55	-1.1700	-0.2400	-2.2300	1.3689	0.0576	4.9729	6.3994	2.5297
72	29.38	6.1	6.56	-1.0800	-0.1700	-2.2200	1.1664	0.0289	4.9284	6.1237	2.4746
96	29.37	6.11	6.62	-1.0900	-0.1600	-2.1600	1.1881	0.0256	4.6656	5.8793	2.4247
110	29.29	6.24	6.68	-1.1700	-0.0300	-2.1000	1.3689	0.0009	4.4100	5.7798	2.4041
134	29.28	6.24	6.69	-1.1800	-0.0300	-2.0900	1.3924	0.0009	4.3681	5.7614	2.4003
158	29.29	6.25	6.68	-1.1700	-0.0200	-2.1000	1.3689	0.0004	4.4100	5.7793	2.4040

Valorile negative ale lui ΔL^* demonstrează închiderea la culoare a probei în urma tratamentului cu petrol roșu, lucru confirmat și de alura curbei din Fig. 8.11.

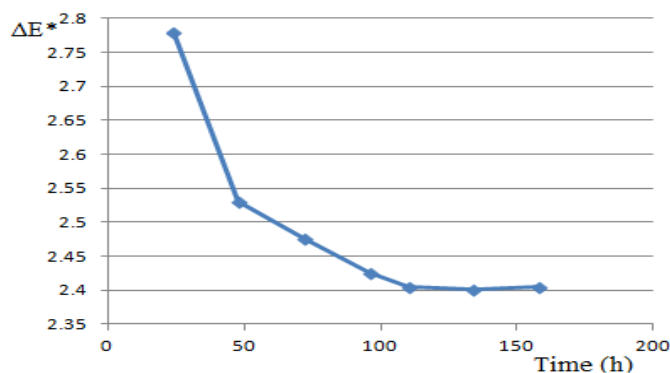


Fig. 7.11. CIE $L^*\text{a}^*\text{b}^*$ - diferența de culoare

Faptul că ΔE^* are valori sub 5.00 înseamnă că diferența de culoare între proba etalon și cea tratată nu este relevantă pentru ochiul observatorului [*Hauptmann et al., 2012; Luo et al., 2001; Nemeth et al., 1988; Sharma et al., 2005; Iurcovschi et al., 2017*].

Concluzii generale

Obiectivele tezei de doctorat au fost atinse printr-o serie de demersuri, precum:

- Clasarea unor picturi vechi pe nivele de conservare și gruparea tipologică a depunerilor;
- Elaborarea unor *protocoale experimentale* pentru realizarea scopului propus în dezvoltarea

tezei de doctorat, care dezvoltă o cercetare sistematică în vederea determinării vechimii, contextelor istorice în evoluția artefactelor luate în studiu, a naturii și stării de conservare a materialelor componente și de elaborare a unor procedee de prezervare-restaurare, cu formularea compozițională a sistemelor de consolidare, prezervare și curățare prin utilizarea de noi materiale organice, de origine minerală sau vegetală, o atenție aparte acordându-se utilizării extractelor din legume și fructe coapte, respectiv a infuziilor din plante uscate indigene, care au avut rezultate bune în curățarea umedă a picturilor vechi în tempera și ulei vernisate;

- Identificarea unor *caracteristici arheometrice* sau *chemometrice* cu valoare arheometrică, pentru determinarea vechimii și a contextelor istorice în evoluția unor picturi vechi, prin studii stratigrafice aplicate ulterior punerii inițiale în operă, prin suprapuneri de noi materiale picturale parietale (fresca);

- Determinarea naturii și stării de conservare a materialelor picturale și a suporturilor, precum și determinarea naturii depunerilor care afectează estetica și valoarea artistică a artefactelor;

- Obținerea unor soluții organice și apoase ecologice de tip supernatant pentru îndepărtarea depunerilor pe picturi vechi;

- Evaluarea eficienței de îndepărtare pe cale umedă a depunerilor de murdărie, repictărilor și revernisărilor nedorite, cu evidențierea comportării lor până la revernisare;

- Evaluarea impactului tratamentului cu petrol roșu asupra lemnului policrom afectat de atacul xilofagic și scăderea porozității lemnului în urma tratamentului și confirmarea penetrării principiilor active din petrolul roșu prin picurile caracteristice ale acestuia care se regăsesc la lemnul tratat în cele trei domenii: $2850-2960\text{cm}^{-1}$, $1350-1500\text{cm}^{-1}$ și $950-600\text{cm}^{-1}$.

Bibliografie selectivă:

1. Bonini, M.; Lenz, S.; Giorgi, R.; Baglioni, P., (2007), *Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art*, **Langmuir**, **23**, pp. 8681-8685.
2. Bratu, I., Padurarau, M.; Măruțoiu, C.; Pop, S.S.F.; Kacso, I.; Tanaselia, C.; Marutoiu, O.F.; Sandu, I.C.A., (2016), *Multianalytical study on two wooden icons from the beginning of the eighteenth-Century evaluation of conservation state*, **Revista de Chimie**, Bucharest, **67**(11), pp. 2383-2388.
3. Casoli, A.; Di Diego, Z.; Isca, C., (2014), *Cleaning painted surfaces: evaluation of leaching phenomenon induced by solvents applied for the removal of gel residues*, **Environmental Science and Pollution Research**, **21**(23), pp. 13252-13263, 10.1007/s11356-014-2658-5.
4. Garcia, J.M.B., (2015), *Re-evaluating the roles of the cleaning process in the conservation of paintings*, **Ge-Conservacion**, **7**(7), pp. 14-23.
5. Garcia, J.M.B.; de la Torre, A.R.; Marin, E.P., (2015), *The combined use of cross-section analysis and other stratigraphic recording systems in the cleaning of two panel paintings from the fifteenth- and sixteenth-century*, **Studies in Conservation**, **60**, pp. 245-252, DOI:10.1179/2047058414Y.0000000128.
6. **Iurcovschi, C.T.**; Sandu, A.V.; Sandu, I.G.; Sandu, I.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V., (2021), *Compoziție și procedeu de curățare umedă a picturilor, artefactelor policrome și poleirilor vechi*, **Patent RO134763 (A2) — 2021-02-26**.
7. **Iurcovschi, T.C.**; Vasilache, V.; Sandu, I.; Marius, Z.; Pintilie, O.; Sandu, A.V., (2020), *New Ecological Solutions Involved in the Cleaning of a 19th Century Icon*, **Applied Sciences-Basel**, **10**(3), Article ID 1175.
8. **Iurcovschi, T.C.**; Munteanu, M.; Manea (Amariei), C.; Lupașcu, M.M.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V.; Sandu, I., (2017), *The impact of the treatment with Câmpeni eed petroleum on a VIII-th century icon*, **Chemistry Journal of Moldova**, **12**(1), pp. 53-60, DOI: 10.19261/cjm.2017.406.
9. Morrison H.; Gettelman, A., (2008), *A New Two-Moment Bulk Stratiform Cloud Microphysics Scheme in the Community Atmosphere Model, Version 3 (CAM3). Part I: Description and Numerical Tests*, **Journal Climate**, **21**, pp. 3642–3659
10. Eipper, P-B., (2003), *Composition for cleaning or restoration of oil paintings comprises a solution or thickened paste containing a specific nonionic surfactant*, **Patent DE20217005 (U1) — 2003-03-06**.
11. Pouli, P., Oujja, M., Castillejo, M., (2012), *Practical Issues in Laser Cleaning of Stone and Painted Artefacts: Optimisation Procedures and Side Effects*, **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, **106**(2), pp. 447-464.

12. Pruteanu, S.; Gherman, L.G.; Sandu, I.; Hayashi, M.; Cozma, D.G.; Vasilache, V.; Sandu, I.C.A., (2013), *Ecological Materials Used in Preservation and Restoration on New Wood*, **Pro Ligno**, **9**, pp. 265-275.
13. Sandu, I.C.A.; de Sa, M.H.; Pereira, M.C., (2011a), *Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: a review on different scales of characterization*, **Surface and Interface Analysis**, **43**, pp. 1134-1151.
14. Sandu, I.C.A.; Busani, T.; de Sa, M.H., (2011b), *The Surface Behavior of Gilding Layer Imitations on Polychrome Artefacts of Cultural Heritage*, **Surface and Interface Analysis**, **43**, pp. 1171-1181.
15. Sandu, I.; Scutărița (Gherman), L.G.; Cristache, M.; Hayashi, M.; Sandu, I.C.A.; Vasilache, V., (2013a), *Applications of the normal range of hydric-equilibrium variation in old wood*, **PROLIGNO**, **9**(4), pp. 276-281.
16. Sandu, I.C.A.; Murta, E.; Veiga R.; Muralha, V.S.; Pereira, M.; Kuckova, S.; Busani, T., (2013b), *An Innovative, Interdisciplinary, And Multi-Technique Study of Gilding and Painting Techniques in the Decoration of The Main Altarpiece of Miranda Do Douro Cathedral (XVII-XVIIIth Centuries, Portugal)*, **Microscopy Research and Technique**, **76**, pp. 733-743.
17. 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**, Bucharest, **66**(4), pp. 587-595.
18. Sandu, I.; **Iurcovschi, C.T.**; Sandu, I.G.; Vasilache, V.; Negru, I.C.; Brebu, I.; Spiridon-Ursu, P.; Pelin, V., (2019), *Multianalytical Study for Establishing the Historical Contexts of the Church of the Holy Archangels from Cicau, Alba County, Romania, for its Promotion as a World Heritage Good I. Assessing the preservation-restoration works from the 18th century*, **Revista de Chimie**, **70** (7), pp. 2538-2544, DOI:10.37358/RC.19.7.7376.