

## ASPECTE PRACTICE PRIVIND EXPERTIZAREA, CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA OPERELOR DE ARTĂ

Dr. Ion SANDU, Elena PRODAN,  
Irina Crina Anca SANDU, Dragoș CUDELUCU

### **II. A** COMPATIBILITATE TEHNICILOR ARTISTICE VECHI TRADIȚIONALE CU NOILE MATERIALE ȘI METODE DE INTERVENȚIE

#### **1. Introducere**

Studiile de compatibilitate reprezintă a doua etapă, după analiza stării de conservare, în domeniul intervențiilor de repunere în valoare a bunurilor de patrimoniu cultural mobil sau imobil, scoase din circuitul muzeistic din cauza gradului avansat de deteriorare, în vederea selectării materialelor și metodelor adecvate de conservare activă și restaurare (reintegrare structurală și/sau cromatică). Incompatibilitatea între tehnicile artistice vechi tradiționale și unele materiale și metode noi de intervenție, conduce la procese, respectiv efecte destructive și de alterare cu evoluție nedorită în timp, ce pot agrava starea de conservare a obiectului sau a unor elemente din structura sa, mergând până la degradări ireversibile (îmbătrâniri timpurii) sau în cazuri mai fericite, greu de recuperat.

De aici reiese importanța care trebuie acordată studiilor de compatibilitate, respectiv compatibilizării materialelor și tehnicilor moderne de intervenție. În atenție stă analiza comportării acestor materiale în condiții de operare și climatice induse, riguros controlate, aplicate inițial pe suporturi cunoscute (etalon), iar apoi pe structurile vechi luate în studiu, prin implicarea unor metode de simulare. De asemenea, se are în vedere structura și reactivitatea materialelor de intervenție în raport cu structura și reactivitatea suporturilor vechi ce necesită conservare și/sau restaurare. Ultimul aspect solicită, pe lângă experiență (tradiție în domeniu), aparatură și tehnică înaltă de investigare și o bună cunoaștere a evoluției fenomenelor de îmbătrânire și a mecanismului proceselor de destrucție, alterare în timp.

În acest sens, subcapitolele care urmează vor lua în discuție diverse aspecte practice privind compatibilitățile între materiale, între natura suportului și tipul de intervenție utilizate la punerea în operă și în procesele de conservare-restaurare.

## 2. Compatibilități privind reactivitatea specifică

Exemplificăm în cadrul acestui grup de compatibilități cu câteva realități cunoscute în practica de conservare-restaurare. Astfel, în întocmirea elementelor de zidărie din diverse roci (vulcanice, metamorfice sau sedimentare), se ține cont de aciditatea, respectiv bazicitatea acestora. Se știe că, în cazul rocilor (mineralelor) majoritatea pot prezenta pe lângă alcalinitatea legată și o alcalinitate liberă. În schimb când ne raportăm la aciditatea lor, acestea prezintă numai aciditate legată. Din această cauză, în structurile verticale expuse la intemperii sau în zone cu umiditate ridicată, niciodată nu se va așeza peste o rocă acidă una alcalină, pe când invers se admite. În schimb, materialele organice pot conține, pe lângă aciditate legată și una liberă (datorită acizilor carboxilici, tanici, humici etc.). Nu același lucru putem spune de alcalinitatea lor. Foarte puține la număr prezintă, pe lângă alcalinitatea legată, și alcalinitate liberă. Din această cauză compatibilitatea lor necesită procese prealabile de neutralizare sau utilizarea unor sisteme tampon. În acest sens întâlnim în practică numeroase rezolvări care sunt incompatibile. Un exemplu des întâlnit atât în siturile eclesiale cât și în incintele muzeale îl reprezintă încasetările unor obiecte de cult, icoane sau tablouri din diverse materiale organice, pe suport textil, celulozice (lemn sau

suport papetar), piele, pergament etc. Dacă rama casetei este confecționată din esențe de lemn tare ce conține taninuri și alți acizi organici, constată în timp, mai ales în condițiile în care rama nu conține orificii verticale de vehiculare a aerului interior, destrucții și alterări ale materialelor organice din structura obiectului expus (încadrat), cauzate, în condițiile de umiditate ridicată (peste 70%), de *hidrolizele acide* care în timp pot conduce la degradări ireversibile.

Un alt exemplu reprezentativ, privind incompatibilitatea datorită reactivităților specifice, îl întâlnim la formarea peliculogenelor din compoziția straturilor policrome și a straturilor de protecție [2,6]. Acestea implică transformarea fazei lichide, aflată sub formă de *soluție*, *emulsie* sau *topitură*, în substanță filmogenă, sub forma unui sistem laminar solid (strat subțire, uniform). În funcție de natura compușilor implicați, această solidificare este rezultatul unor fenomene fizice sau al unor reacții chimice, și, uneori, al ambelor. În studiile de compatibilizare a componentilor acestora, se ține cont de natura proceselor implicate în formarea peliculelor policrome sau a celor de protecție.

Astfel, la *formarea peliculei* (oricare ar fi funcția acesteia) prin *proces fizice*, macromoleculele anorganice sau organice preformate sunt mai întâi dizolvate, dispersate sau topite, apoi se aplică în strat subțire prin

întindere cu pensonul, cuțitul, șpaclul etc., prin metoda spray sau prin imersie, iar filmul se formează prin evaporarea solventului sau solidificarea amestecului.

*Obținerea peliculei prin evaporarea solventului* stă la baza formării filmelor în cazul rășinelor terpenice - substanțe filmogene ce dau soluții dializabile și fără efect Tyndall. Acestea se comportă similar moleculelor mari, mai mult sau mai puțin sferoide. Evaporarea solventului implică aglomerarea unei anumite cantități de molecule la interfața soluție-aer. Aceste aglomerări formează cavități ce sunt imediat umplute prin deplasarea/curgerea orizontală și verticală a moleculelor, formând mici curenți turbionari, care se extind puțin câte puțin în întreaga fază de volum a peliculei.

Dacă vâscozitatea soluției crește, viteza curenților turbionari se diminuează. O scădere foarte rapidă poate duce la formarea legăturilor hexagonale la suprafața peliculelor, numite „vortexuri”. În acest caz, *strălucirea scade, culoarea virând în portocaliu*. Tensiunile apar la nivelul unghiurilor hexaedrului, constituind viitoarele puncte de ruptură ale filmului, centri activi pentru craclurile timpurii.

Grosimea stratului de vopsea depășește rar 25.000 nm (25μ). Lungimea legăturii simple C-C fiind de 0,15 nm, numărul lor poate fi de aproximativ 170.000 pe o lungime de 25.000 nm. În acest caz, macromoleculele puternic spirilate și având o masă

moleculară scăzută nu pot fi prezente mai mult de o sută în toată grosimea filmului. Dimensiunea particulelor de pigment variază între 30 și 3000 nm, deci se găsesc cca. 800 particule într-un strat cu grosimea dată mai sus. Diametrul particulelor constituente este deci departe de a fi neglijabil în raport cu filmul format. Orice discontinuitate sau orientare impusă va avea consecințe asupra structurii peliculei. Astfel, natura și cantitatea de solvent sunt determinante pentru calitatea filmului uscat.

În anul 1969, *Katz și Munk* [7] demonstrează importanța acestuia în măsurarea permeabilității la vaporii de apă a diferitelor tipuri de filme policrome, plecând de la soluții ale unei serii de solvenți.

Filmele cele mai dense, deci cele mai puțin permeabile, sunt obținute atunci când moleculele substanței filmogene au posibilitatea să se orienteze (să se dispună sferic). Acest lucru se poate realiza când, prin creșterea vâscozității ce însoțește evaporarea solventului, moleculele liantului nu sunt imobilizate prea rapid și când există interacțiuni de tip solvent-liant, ce facilitează orientarea.

De altfel, filmul prezintă deseori o permeabilitate diferită a interfeței dinspre grund decât a suprafeței orientate spre aer. Putem distinge trei straturi în grosimea filmului: *o parte inferioară*, unde moleculele sunt orientate spre suport sau spre

stratul adiacent; *partea centrală*, fără o orientare particulară, și o *parte superioară*, unde moleculele sunt orientate spre interfața cu pelicula de verni sau spre interfața cu stratul de vopsea următor.

Aceste orientări la interfețe sunt cu atât mai importante cu cât umezirea (udarea/umectarea) între straturile succesive de pictură este mai bună. Viteza de creștere a vâscozității în cursul uscării are, de asemenea, o influență asupra proprietăților optice ale filmului. Acest fenomen a fost descris bine în anul 1966 de către *Feller* [8].

Rășinile naturale rămân fluide timp îndelungat, chiar și când conțin o cantitate mică de solvent (sub 20%). Aplicate sub formă de verni peste un strat pictural neregulat, aceste rășini se usucă, umplând spațiile libere și formând un strat aproximativ orizontal.

În schimb, majoritatea rășinilor sintetice formează soluții foarte vâscoase, chiar în condițiile în care cantitatea de solvent conținută este de cca. 50%. În acest caz întinderea verniului este mult îngreunată, iar suprafața filmului uscat este mai puțin plană decât în cazul rășinilor naturale. Acest fenomen explică diferența de strălucire dintre cele două tipuri de verniuri. În cursul evaporării, pelicula este supusă unor tensiuni determinate de diminuarea volumului prin pierderea de solvent. Această etapă este foarte importantă pentru calitatea peliculei formate.

*Keck*, în 1969, [9] a descris bine situațiile nefavorabile care rezultă din proasta preparare a vopselelor:

- utilizarea unor solvenți cu volatilitate scăzută sau prea mare;
- proasta aderență a peliculei la suport;
- straturile foarte groase etc.

Aceste defecte duc la apariția în cursul uscării a *cracurilor premature* sau timpurii. De obicei, aceste cracuri nu traversează întreaga grosime a stratului pictural, forma lor depinzând de natura liantului. Cracurile datorate îmbătrânirii sunt înguste și uniforme.

Concentrația volumetrică a pigmentilor influențează, de asemenea, rezistența peliculei la formarea cracurilor. Cu cât concentrația pigmentilor este mai mică, cu atât forțele de rupere sunt mai puternice. Tonurile întunecate și pure, fără adăugare de alb, sunt deci mai sensibile.

În schimb, la *formarea peliculelor prin uscarea emulsiilor* [2,6], se ține cont că acestea sunt dispersii a două lichide insolubile unul în altul, stabilizate prin adăugarea unui agent de înmuiere (de udare) și/sau a unui coloid protector. Uscarea emulsiilor este influențată de acești aditivi (de agentul tensioactiv sau surfactantul, respectiv de coloidul protector).

Dacă luăm două picături dispersate, înconjurate de *surfactanți* sau *emulgatori*, în cursul evaporării solventului, acestea se apropie puțin câte puțin



până se ating. Se observă existența unei presiuni ce se exercită asupra pereților concavi ai picăturilor, care nu este altceva decât *forța de coeziune*, rezultatul *tensiunilor superficiale*, responsabile de forma lor sferică. În momentul în care ele se ating, prezența stratului de surfactant sau de emulgator împiedică unirea. În cazul aglomerării picăturilor se poate considera formarea unor agregate comprimate. Curbura convexă a unei picături devine concavă și forțele de tensiune superficială se adună, devenind suficient de puternice (forța de coeziune) pentru a contribui la ruperea stratului dublu de emulgator (surfactant) și cele două sfere se reunesc, formând una singură, mai mare. Procesul se numește *coagulare*.

Moleculele de surfactant expulzate vor migra spre suprafață sau spre pigment unde își vor aduce aportul la mărirea aderenței (prin implicarea forțelor de coeziune între particule, respectiv de adeziune a peliculei la suport sau a straturilor policrome adiacente) pentru substanța filmogenă. Aglomerarea este mai puțin pronunțată la suprafață, din această cauză partea externă a filmului uscat (nou format) este întotdeauna mai puțin solidă decât straturile mai profunde.

În cazul în care emulsia este stabilizată cu ajutorul coloizilor de protecție, aceștia rămân absorbiți la suprafața picăturilor de lichid dispersat. Coeziunea filmului este asigurată de capacitatea mai mare

sau mai mică a coloidului utilizat, respectiv forța de a lega granulele între ele. Pelicula este mult mai puțin omogenă decât în cazul precedent, ceea ce se traduce prin *aspectul lăptos* și printr-o *transparență foarte redusă* a filmului uscat.

În practică, este dificil să deosebim dacă o substanță este dizolvată sau dispersată într-un lichid. Când atracțiile dintre moleculele de solid și ale lichidului sunt superioare celor dintre moleculele solidului, se formează o *soluție* (dispersie moleculară). Când moleculele de lichid nu exercită o atracție decât asupra câtorva grupe active ale moleculelor de solid, are loc doar *emolierea, gonflarea sau divizarea unor microagregate moleculare* rezultând *sisteme disperse* (de la nivelul subcoloidal în sus). Astfel, moleculele liniare, lungi, de gelatină formează miclele conținând porțiuni cristaline prin care apa poate pătrunde și provoca *gonflarea nelimitată*, conducând în final la *solubilizare*. Formarea filmului urmează schema inversă:

*colosol* → *colagel* → *uscare*

Un penultim mod de *formare a peliculelor* este *cel prin solidificarea topiturilor* [2,6], care poate fi aplicat la un număr relativ limitat de materiale ușor fuzibile și cu mare capacitate de mulare și întindere. Dintre produsele naturale putem cita: *ceara, rășina șelac, parafina, bitumurile etc.* Filmele rezultate sunt mult mai compacte decât cele formate prin

evaporare, iar straturile sunt groase, continue și fără defecte.

Ultimul mod de *formare a peliculelor prin reacții chimice* [2,6], este cel mai aproape de problematica lucrării noastre și are la bază procese de oxidare, de polimerizare/policondensare etc. De exemplu, oxidarea este responsabilă de formarea filmului după aplicare în cazul uleiurilor sicative și, într-o oarecare măsură, a rășinilor terpenice. Pentru acestea din urmă se aplică și metoda evaporării solventului.

Capacitatea uleiurilor sicative de a forma filme depinde de numărul și pozițiile relative ale dublelor legături  $C=C$  conținute în molecula acizilor grași superiori (trigliceridelor). Cele două tipuri de reacții, oxidare și polimerizare, se caracterizează în principal prin ruperea acestor legături, cu formarea unor punți peroxoreticulare, care conduc la formarea unei rețele tridimensionale. Reacțiile pot fi catalizate de oxigenul din aer, de lumină și diverse săruri ale metalelor tradiționale și din blocul *p*. Principalii sicativanți metalici sunt sărurile de plumb, de mangan și de cobalt. În acest sens, în practica picturii se cunoaște utilizarea linoleatului de plumb, obținut prin reacția uleiului cu litarga. Acești compuși servesc în principal la transportul de oxigen. În prezența aerului, ei oferă o degradare oxidativă puternică, după care revin la starea inițială cedând oxigenul uleiului aflat în imediata vecinătate. Acest proces continuă

chiar și după oxidarea legăturilor  $C=C$  reactive din ulei. Cationii de  $Co(II)$  și  $Mn(II)$  prezintă o activitate catalitică marcantă la suprafața peliculelor, cobaltul fiind mult mai energic. Plumbul, dimpotrivă, acționează mai în profunzime, ceea ce este favorabil pentru calitatea filmului. Oxidarea mai rapidă a suprafeței poate provoca în final o creștere bruscă a dimensiunilor sale. Se formează astfel „riduri” (striații), iar straturile inferioare nu se întăresc într-un mod convenabil. Uneori, straturile superioare, uscându-se mai rapid, își pierde suplețea. Defectele straturilor profunde, încă moi, provoacă deci crăpături (cracluri timpurii). La transport sau manipulare se pot provoca exfolieri și altele.

Adăugarea de sicativi în cantități bine dozate și compatibili pentru un anumit tip de trigliceridă prezintă un interes deosebit. Un film de ulei de în expus la lumină difuză este considerat uscat „la atingere” după două zile. Adăugarea a 0,1% sicativ de  $Co(II)$  reduce timpul de uscare la 7 ore. Să precizăm că această stare uscată „la atingere” înseamnă că se poate atinge ușor suprafața cu degetul fără a o „agăța”, dar nu corespunde uscării filmului în profunzime. În cursul reticulării, asistăm la o scurtare a lanțurilor și la migrarea de pelicologen fluid spre suprafață sau spre straturile inferioare, când are loc fenomenul de sinereză. Se formează un exudat ce are un rol deosebit în realizarea

planeității suprafeței și deci pentru calitatea optică a filmului.

Reticularea din ce în ce mai avansată conduce la întărirea progresivă a filmului. Întărirea este totuși temperată prin formarea simultană a moleculelor mici rezultate din reacțiile de degradare și care joacă rolul de plastifianți. Este deci neadecvat pentru proprietățile mecanice ale filmului să le eliminăm printr-o spălare cu solvenți, în cursul devernisării.

Lacul japonez (*Rhus vernicifera*) formează un film cu proprietăți excepționale, datorită unei oxidări enzimice, ce transformă sucule extras din plante, în prezența umidității, într-un film complet insolubil. De asemenea, rășina dammar, datorită calităților ei, este de neînlocuit în multe rețete pentru vernisare.

### 3. Compatibilități privind similitudinea proprietăților fizico-structurale și chimice

Utilizarea ca solvent, dizolvant sau degresant a acetonei, a alcolului metilic sau etilic absolut etc., care pot fi comparate cu un „bisturiu foarte ascuțit ce în timpul operației trebuie mănuit cu multă atenție și îndemănare deoarece poate secționa (penetra) foarte adânc, afectând structuri vitale”, se face cu multă grijă prin folosirea lor sub formă diluată cu apă sau sub forma unui sistem sumativ de solvenți, la care se adaugă și alte substanțe cu rol de emoliere, de udare, de extracție și separare etc. Acești solvenți în stare anhidră pot produce, pe lângă

eliminarea apei higroscopice și a apei levigabile, care face legătura prin punți de hidrogen între entități structurale. Acest tip de apă face parte din grupa *apelor ireversibile*, greu de recuperat și reformat structural.

Sunt cunoscute limitările și posibilitățile (atuurile) diverselor materiale și respectiv a tehnicilor artistice. Astfel se cunosc limitele picturilor în ulei, judecate în comparație cu alte tehnici picturale [10,11].

- *catifelarea și matitatea* desăvârșită a **pastelului** sunt greu de atins în tehnica uleiului;

- *transparența, finețea și delicatețea acvarelui* și sunt superioare;

- *matitatea, satinarea și luminozitatea temperei* cu emulsii nu sunt tocmai proprii picturii în ulei;

- *durabilitatea și aerul „solemn” al frescei* sunt de neegalat la pictura în ulei.

Mai mult, dacă ținem cont de complexitatea accesoriilor sau dotărilor de atelier (suporturi, preparații, cleiuri, diluanți, verniuri, unelte etc.) și al capacității de elaborare pe paletă sau direct pe suport, fac ca această tehnică să nu fie la îndemâna oricui. Pictura în ulei utilizează procedee de punere în operă, în care constrângerile tehnice, destul de multe, îngrădesc de cele mai multe ori libertatea de expresie, și frânează exprimarea liberă a artistului. Cu atât mai mult, lucrurile se complică în cazul proceselor de restaurare (integrare cromatică). Este o tehnică în care

pasta nu acoperă suficient de bine, de multe ori cu timpul devine semitransparentă, făcând să apară straturi mai vechi, anulate de autor. Este o pictură care nu excelează prin luminozitate, realizarea acesteia solicită multe eforturi, multă elaborare.

La punerea în operă se va ține cont de următoarele indicații [10]:

- uleiul care încorporează pigmentii are tendința să se întunece, mai mult, pastele de vopsele în ulei păstrate în tuburi metalice timp îndelungat suferă efecte de rănțezire ce conduc la acidularea uleiului, urmate de procese de saponificare;

- suprapunerea straturilor nu se face la întâmplare, ci se respectă două reguli: „închis peste deschis” și „gras peste slab”;

- pastele de ulei se usucă lent, oferind artistului suficient timp pentru elaborare/amestecare, respectiv pentru fiecare repriză de lucru, dar o perioadă prea mare între două reluări (intervalul optim de uscare a unui strat intermediar este de cca. 12-14 zile, timp care trebuie respectat de artistul modern și implicit de restaurator);

- suprapunerile pe proaspăt și semiproaspăt sunt periculoase, deoarece pot apărea dispersări ale desuurilor, matizări, întunecări, craclări timpurii și încrețiri;

- matizările care apar în timpul lucrului necesită aplicarea unui verni de retuș cu grosime adecvată (dacă este prea gros poate izola straturile, iar dacă este prea

subțire se poate pulveriza, conducând la fragilizări, exfolieri etc.);

- diluantul prea gras întunecă pasta, iar cel prea slab (obținut exclusiv din esențe) o face friabilă;

- există impedimente referitoare la interacțiunile între stratul de culoare și grund, între stratul de culoare și supor, care pot conduce la *întunecări, craclări, vezicații, alveolări, exfolieri* etc.;

- lipsa de flexibilitate a pastei picturale după uscare o face casantă, care dau ușor cracluri rezultate în timpul transportului, la manipulare etc.;

- *împăstările* excesive sunt periculoase, pot genera *întunecări, cracluri, vezicații, alveolări, exfolieri*;

- prezența în pastă a unor materiale grosiere de umplutură, cum ar fi ipsosul, praful de cretă, praful de ciment, nisipul etc., oferă o coeziune slabă ce conduce la desprinderi, alterări chimice, cromatice, tonale etc.;

- pictura în ulei este sensibilă la acțiunea multor agenți destructivi exogeni (lumina excesivă, umiditatea, întunericul, gazele corosive, temperaturile ridicate etc.), acest lucru impune utilizarea unor peliculogene de protecție (verniuri finale), adesea prea lucioase și care necesită înlocuirea lor din timp în timp;

- prin îmbătrânire pastele suferă brunisări, vezicări, craclări, alterări fizico-chimice și microbiologice, care au ca rezultat modificarea expresiei - așa se

explică marea frecvență a îmbătrânirilor premature.

Deci, de acest șir de indicații trebuie să ținem cont atât la punerea în operă cât și în procesele de restaurare a picturilor în ulei.

Aceste neajunsuri sunt compensate de un număr ridicat de avantaje:

- *strălucirea culorilor* de ulei, *infiniț muanțate*, care pot fi asistate de *transparență și profunzime*, creând efecte superioare, greu de egalat în alte tehnici;

- *materia colorată* poate fi dirijată variat, de la pelicule foarte subțiri de tip *glasiiu*, la demipaste semitransparente, până la paste pline, consistente - opace, facilitând exprimarea celor mai diverse temperamente artistice (prețiozitatea acestor materii devenind în acest context unică);

- *sicativitatea* convenabilă, posibil de dirijat într-un sens sau altul, permițând ca lucrarea să poată fi modelată în voie pe umed sau pe uscat;

- *revenirile* pe uscat sunt posibile fără riscuri, lucru greu de realizat la alte tehnici (cu minime precauții, pictorul poate executa tabloul și în intervale de timp mici, de câteva ore);

- *tehnica în ulei* permite abordările cu dimensiuni foarte variate, de la miniaturi până la lucrări cu caracter monumental;

- *bogăția și căldura expresiei* specifice picturii în ulei sunt inaccesibile altor tehnici.

Cu toate acestea, tehnica în ulei nu este socotită un procedeu închis sau împlinit, pot exista și alte valențe care urmează a fi descoperite de artiștii moderni și care vor permite o mai bună punere în valoare.

Comportarea diferitelor materiale atât la punerea în operă cât și în procesele de conservare-restaurare trebuie foarte bine cunoscută de artist și de specialistul conservator sau restaurator. Ignorarea acelor reguli obligatorii poate conduce la degradări ulterioare sau cauzează efecte estetice nedorite.

#### 4. Compatibilizarea prin crearea unor condiții exogene și endogene optime

Studiile de compatibilitate a unor sisteme, ca de exemplu diversele grupe de solvenți, care aplicate pe suporturi celulozice modifică domeniul normal de variație a echilibrului hidric, conducând în timp la destrucții microstructurale și alterări. În acest sens, în cadrul colectivului nostru, prin cercetări laborioase s-au realizat serii de variație a compatibilității pentru diversele grupe de solvenți (alcooli, hidrocarburi alifaticе, hidrocarburi aromatice, amine etc.), cu suporturi vechi din diverse materiale. Astfel, prin studii de compatibilizare s-a permis realizarea unor sisteme sumative de solvenți, care elimină efectele distructive și conferă suporturilor și celorlalte elemente structurale comportări normale. Este cunoscut

faptul că, în procesele de devernizare, inițial se efectuează testele de solubilitate. Pe baza acestora, cunoscând seriile de variație a compatibilității diverselor grupe de solvenți/dizolvanți și proprietățile unor substanțe emoliente, tensioactive sau cu efecte de segregare spre suprafață a impurităților/depunerilor aderente se pot realiza amestecul de solvenți și soluții cu efecte cumulative scontate.

Un alt exemplu foarte important este cel al *emulsiilor*, utilizate în principal la pictura în *tempera*. În acest caz, emulsiile se comportă reologic și din punct de vedere al proprietăților specifice lor, asemănător dispersiilor coloidale, cu unele mici diferențe. Faza externă sau mediul de dispersie determină proprietățile sistemului: astfel, în cazul unei emulsii de ulei în apă, apa este cea care determină valoarea viscozității și caracterul de emulsie.

Deci, emulsia de ulei în apă este o emulsie „slabă”, care se îngroașă (devine mai viscoasă) când adăugăm ulei și se fluidizează la introducerea apei sau a unui solvent protic (de exemplu, alcool, eter, oțet etc.).

Spre deosebire de aceasta, emulsia de apă în ulei este o emulsie „grasă”, care se îngroașă când se adaugă apă și se fluidizează la introducerea uleiului.

Din punct de vedere reologic, în general, emulsiile sunt instabile. Astfel, când se adaugă

progrèsiv apă în ulei sub agitare puternică, picăturile de apă se aproprie din ce în ce mai mult unele de altele până la contact, realizându-se un punct critic, coalescent. Acest punct se obține când procentul de apă este de 74,04%. Pentru *stabilizarea* emulsiilor se folosesc substanțe ce acționează la suprafață (substanțe tensioactive sau surfactanți) și coloizi de protecție, care le fac utilizabile în condiții determinate.

În cadrul unui sistem difazic (ulei-apă sau liant-pigmen), moleculele agenților tensioactivi se orientează la interfață, micșorând tensiunea superficială și umectarea se face mai ușor.

Exemple: pentru sistemul coloidal lichid - lichid avem amestecul obținut prin agitarea uleiului în soluție apoasă de săpun (detergent), iar pentru sistemul coloidal solid - lichid avem amestecul obținut prin mojararea și dispersarea pigmentilor hidrofilii în ulei în prezența surfactanților.

Ultimul exemplu reprezintă cazul unor pigmenți, ca albastrul de Prusia sau albastrul de ftalocianină, care se dispersează greu în ulei deoarece nu se umectează, având tendința de a se aglomera (destabiliza). Ei conțin de fapt apă absorbită pe suprafața lor, deoarece sunt foarte hidrofilii, ceea ce explică de ce uleiul nu îi poate uda. De altfel, măcinarea mecanică determină apariția sarcinilor electrice egale și de semn contrar la interfețele particulelor. Per total, sarcina este



nulă, dar particulele au tendința de a se aglomera.

O concentrație mică de surfactant (0,1 - 0,25%), de exemplu: *bilă de bou*, *lecitină* din gălbenușul de ou sau simpla utilizare a unui ulei acid sau stirenizat, favorizează umectarea. Moleculele de surfactant formează un strat orientat la suprafața particulelor ce devine astfel purtător a unor sarcini electrice de același semn ce conduc la respingerea între ele, mărindu-le capacitatea de dispersare.

Când este necesară adăugarea unui diluant, acesta trebuie introdus în finalul operației, căci altfel intră în competiție cu liantul pentru dispersia particulelor de pigment. Este deci necesară lăsarea unui interval de timp pentru ca liantul să formeze o peliculă în jurul particulelor.

Odată pigmentii bine umectați și amestecați cu liantul, formează o suspensie omogenă. Însă tendința lor de segregare, determinată de densitate, duce la separare (aglomerare/ sedimentare/precipitare), fie la partea inferioară, fie la cea superioară a mediului de dispersie, în funcție de greutatea specifică a componentilor sistemului.

Desigur, lianții (proteine, glucide etc.) au proprietăți ce anulează acest inconvenient (destabilizarea sistemelor). Moleculele lor au dimensiuni coloidale, ducând la creșterea viscozității mediului, deci la frânarea mișcării particulelor. În acest caz, lianții

joacă rol de aditivi cu acțiune sterică pentru stabilizarea particulelor coloidale de pigment.

Deci, pentru stabilizarea sistemelor microeterogene (dispersii coloidale lichide), fie folosind factori electrice (utilizarea surfactanților), fie folosind factori sterici (gelifianti, coloizi de protecție etc. cu structuri moleculare mari, complexe).

În concluzie, prin expunerea unei suspensii coloidale, ce conține surfactanți cu acțiune electrostatică, la acțiunea curențului electric o parte dintre particule sunt dirijate spre polul pozitiv, iar cealaltă parte spre polul negativ. Conform teoriilor general admise, totul se petrece ca și cum fiecare particulă este înconjurată de un strat coloidal de protecție, încărcat electric, întrucât acesta din urmă absoarbe selectiv particulele încărcate electric conținute în lichidul înconjurător (mediul de dispersie), provocând apariția unor sarcini electrice la suprafață. Astfel se compatibilizează sistemele coloidale prin formarea particulelor încărcate electric, care devin staționare - suspendate în interiorul mediului de dispersie, devenind sisteme stabilizate.

În baza acestor considerente, în decursul ultimilor zece ani, industria vopselelor a pus la punct noi agenți de înmuiere și de dispersie. Este vorba de polimeri tensioactivi, cu catenă lungă, ce posedă numeroase centre hidrofile, care conferă pigmentilor o

încărcare electrică pozitivă și efecte sterice de stabilizare.

În afară de forța de greutate și tensiunea superficială, există și alte interacțiuni fizico-chimice care contribuie la menținerea stabilității sistemelor coloidale ale pigmentilor, atât în vrac cât și sub forma filmului întins pe suprafața suportului. De fapt, dacă acestea nu ar exista, vopseaua sau filmul s-ar reaglomera din cauza tensiunii superficiale și particulele (micro-agregatele) formate ar coborî de-a lungul pereților datorită forțelor de greutate și ar sedimenta.

În acest caz, pentru compatibilizare se studiază efectul diverșilor factori de constrângere asupra fenomenelor de curgere și de deformare ale sistemelor disperse (cum ar fi: *temperatura, pH-ul, concentrația/diluția, iradierea, efectele salin* etc.), care de fapt formează *efectul studiilor reologice*. Proprietățile reologice ale unui sistem își pun amprenta asupra structurilor obținute din acel sistem; ne referim îndeosebi la structurile ultrasubțiri - filmogene. Principalele caracteristici ale straturilor picturale au în atenție următoarele fenomene: *broșabilitatea, neelasticitatea, calitatea diferită a întinderii în strat subțire, tendința mică de curgere (viscozitate mare)* etc.

Una din mărimile măsurabile, care permite caracterizarea acestor fenomene este viscozitatea, ce reprezintă rezistența opusă de către un fluid la curgere. Din punct de vedere fizic, aceasta se poate

vizualiza considerând un fluid conținut de un recipient, de exemplu, vopseaua dintr-un vas. Cu cât vopseaua este mai viscoasă, cu atât este mai dificilă golirea recipientului. Când vopseaua curge prin înclinarea vasului, viteza de curgere este proporțională cu înclinarea vasului iar *fluidul este newtonian* (curgere newtoniană). Însă multe vopsele se comportă total diferit. Pentru unele dintre ele, numite „plastice”, curgerea este condiționată de depășirea forței critice, numită limită de curgere.

De exemplu, vopselele numite tixotrope prezintă un comportament asemănător nisipului mișcător. De asemenea, o soluție apoasă de gelatină se coagulează când este în repaus și redevine fluidă prin agitare sau la întindere prin pensulare. Acest fenomen reprezintă o transformare reversibilă a fluidului ce trece din starea de sol în starea de gel și invers sub influența agitării sau amestecării, respectiv, prin staționare.

Viteza acestei transformări este foarte variabilă, *structura de gel* se restabilește mai mult sau mai puțin repede după agitare. Se știe că această viteză depinde de eficacitatea *fluidului tixotrop* de a împiedica sedimentarea pigmentilor, opunându-se curgerii și întinderii lor pe suprafețe.

În cazul fluidelor tixotrope, factorul temporal este foarte important. Viscozitatea sistemului depinde de perioada de repaus, de durata agitării și de toate efectele



survenite anterior. Transformarea **sol-gel** este însoțită de o variație a viscozității diferită de cea a transformării inverse, ambele putând fi reprezentate printr-o *curbă histerezis*.

Vopselele vechi, folosite după *Van Eyck* (sec. XVI) și până la *Rubens* (sec. XVII), erau constituite din materiale tixotrope, ceea ce permitea suprapunerea straturilor succesive, proaspete, fără amestecarea lor. Astfel, *Rubens* a pictat „Chermeza” în 24 ore. La examinarea acestei opere s-a observat că straturile suprapuse sunt net separate, urmele pensulei fiind foarte vizibile pe straturile inferioare. După *Rubens*, compoziția liantului tixotrop pare să fi fost uitată.

Explicația fenomenului de gelifiere ar trebui să permită o apropiere rațională de secretele vechilor maeștri. Din păcate, această explicație este încă în stadiul de ipoteză. Interacțiunea pigment-liant, în studiile de compatibilizare, joacă cu siguranță un rol important, deoarece pot apare interacții specifice ale unor pigmenti cu micellele coloidale conținute de lianți. În cazul când liantul formează pelicule groase în jurul particulelor de pigment, acestea se întrepătrund mai mult sau mai puțin reversibil.

În cazul când pigmentul reacționează cu liantul, explicația fenomenului rezultat este cunoscută. Se știe, de exemplu, că albul de plumb (ceruza) și oxidul de zinc formează în ulei săpunuri grase, slab acide, ale căror micelle

se adsorb la interfața pigment-liant sau există unii pigmenti ai metalelor tradiționale care catalizează siccizarea uleiurilor și altele.

În practică, este posibilă provocarea fenomenului *tixotrop* pentru o vopsea prin adăugarea anumitor compuși. În mediu organic, se utilizează săpunurile metalelor grele, cerurile, algații de calciu și magneziu, rășinile poliamidice etc.. în schimb în mediu apos s-a recurs la cazeină, albumină, gelatină, dextrină, diferite game polizaharidice, alginat de sodiu sau potasiu și alții. Unele dintre aceste substanțe se regăsesc chiar și în rețetele vechi. De *Mayern* (sec. XVII) a descris încălzirea uleiului crud cu unii pigmenti cum ar fi: litarga, pulberea de os sau din sticlă de Veneția, bogată în plumb sau calciu, ce conduce la formarea săpunurilor respective (de calciu și de plumb). Liantul folosit de *Van Dyck*, după cum observa în 1960 *Eastlake* [12] era compus din ulei de nucă ușor încălzit împreună cu ceruză, la care s-a adăugat mastic dizolvat în terebentină.

În procesele de compatibilizare se ține cont de faptul că tixotropia influențează diferite proprietăți ale vopselelor, cum ar fi:

- *brosabilitatea* sau capacitatea de aplicare a unei vopsele depinde de modul de dispunere a perilor pensulei și de numărul de aplicări cu pensula, necesare pentru a obține o acoperire optimă (cu grosimea și uniformitatea

impusă), care pe parcursul operației în funcție de alternările stărilor de întindere și repaus, structura tixotropă este continuu distrusă și refăcută:

- *calitatea acoperirii* depinde de forțele de greutate și de tensiunea superficială conform relației lui Waring:

$$h = d^2 f / 8 \gamma \text{ sau } f = 8 \gamma / d^2 .$$

unde:  $h$  reprezintă profunzimea urmelor de pensulă;  $d$  - lățimea lor;  $\gamma$  - tensiunea superficială și  $f$  - limita de acoperire, formulă ce reflectă influența formei și grosimii pensulei asupra structurii stratului de vopsea, care pentru o vopsea *netixotropă* deformația observată este proporțională cu presiunea exercitată de pensulă, iar pentru o vopsea *tixotropă*, dimpotrivă, cu fiecare aplicare a pensulei, structura de gel este degradată și refăcută în timpul separării a două straturi. Deci, calitatea întinderii joacă un rol foarte important pentru verniuri, iar planitatea suprafeței este un factor de bază pentru *strălucire*. De aici și importanța compatibilizării între componenți în vederea realizării structurilor dorite.

Se știe că atunci când adăugăm progresiv un liant într-un pigment, la amestecare fiecare particulă de pigment este puțin câte puțin acoperită de o peliculă de liant **adsorbit**. Prin urmare golurile dintre particulele de pigment sunt umplute de către așa-numitul **liant interstițial**.

*Suma dintre cantitatea de liant adsorbită și cea de liant interstițială constituie cantitatea minimă* de liant pentru un pigment dat, ce va asigura o coeziune normală a peliculei erau filmului de vopsea. Această sumă caracterizează orice amestec al unui pigment un liant dat și se numește concentrație volumetrică critică a pigmentului (**CVCP**), care reprezintă o altă caracteristică utilizată în studiile de compatibilizare. Cantitatea de liant adițională peste această valoare va fi excedentară. Noțiunea de **CVCP** înlocuiește vechea valoare empirică a dozei de ulei, reprezentând cantitatea de ulei de în necesară pentru concentrarea a 100 g pigment. Determinarea acesteia este puțin reproductibilă, deoarece amestecul antrenează uneori aglomerări de particule, umectarea putând provoca deflocularea unor pigmenti în funcție de viteza de rotație a agitatorului. De asemenea, reproductibilitatea umectării depinde de calitatea procesului de dispersare și omogenizare.

Prin urmare, pelicula de ulei formată în jurul particulelor de pigment este monomoleculară și are o grosime de câțiva angstromi

( $\text{\AA}$ ). Astfel se petrec lucrurile în cazul polimerilor cu masă moleculară mare, ale căror molecule formează pelicule din mai multe straturi succesive și a căror grosime atinge valori apropiate de 1000  $\text{\AA}$ .

CVCP prezintă avantaje certe, această noțiune corespunzând unei realități fizice concrete. Astfel, în cazul unei creșteri progresive a cantității de pigment într-un strat de vopsea, se observă că *permeabilitatea* și *opacitatea* cresc brusc, în timp ce *strălucirea* se diminuează pentru o valoare dată a concentrației volumetrică a pigmentului. Această valoare a lui CVCP corespunde unei creșteri bruște a dispersabilității pigmentului în liant.

Din păcate, literatura de specialitate nu prezintă valori concrete ale CVCP pentru pigmentii utilizați în pictura artistică și din această cauză la punerea în operă și în practica de conservare și restaurare se utilizează valorile cunoscute de la vechii maeștri pentru *dozele de ulei* (tabelul 1).

În 1966 Feller [13-15] a atras atenția asupra importanței *viscozității* și a *indicelui de refracție* pentru *strălucirea verniurilor* naturale și sintetice. De asemenea, De Witte [16] a făcut cercetări sistematice în cadrul *Institutului Regal pentru Patrimoniu Artistic din Bruxelles (IRPA)*, pentru precizarea naturii și importanței relative a diferiților factori responsabili de aspectul optic al verniului, ceea ce va permite selecționarea unui verni compatibil.

**Tabelul 1.** Dozele de ulei pentru diverși pigmenti.

Pigmentul	Doza de ulei, (%)
Oxid de zinc neacicular	14 - 16
Oxid de zinc acicular	25
Alb de plumb	12
Galben de crom	10 - 20
Ocră galben	30 - 75
Ocră roșu	25 - 65
Sienă arsă	50 - 60
Umbră naturală	60 - 75
Ultramarin	35
Albastru de Prusia	56 - 90
Negru ivoriu	110
Sienă naturală	175
Sienă strălucitoare	175
Albastru cian	75
Umbră naturală	100
Umbră strălucitoare	90
Ocră galben	75
Ultramarin	37
Portocaliu de crom	32
Vermillon	20
Ceruză	15

Este bine știut că vopselele de ulei își pierd capacitatea de acoperire în timp, prin îmbătrânire. Uleiul de în proaspăt are indicele de refracție  $n = 1,48$ . Pentru uleiul de în vechi, acesta atinge valoarea 1,57, apropiată de cea a majorității pigmentilor. Din această cauză, nu pot funcționa ca peliculogene transparente de protecție, deoarece în timp indicele de refracție crește.

Astfel, în anul 1960, S.R. Jones [17] a studiat efectele optice ale îmbătrânirii unei picturi în ulei.

pe baza teoriei lui *Kubelka-Munk*. Pentru o vopsea albă, groasă, aplicată pe un fond negru de reflexie nulă, formula este:

$$R_1 = c^{Sd(1/R - R)} / [(1/R)c^{Sd(1/R - R)} - R],$$

unde:  $R_1$  = reflectanța;  $S$  = puterea de difuzie/ unitatea de grosime a filmului ( $\text{cm}^{-1}$ );  $R$  = reflectanța când stratul subadiacent este complet întunecat.

$S$  și  $R_1$  pentru o pictură proaspătă au anumite valori care se diminuează pe parcursul îmbătrânirii, având ca rezultat creșterea transparenței. Contrastul între un strat clar și un ton mediu este mai pronunțat decât contrastul dintre un ton mediu și un fond sau un strat întunecat. Când artistul utilizează o pastă groasă și fonduri întunecate, se pot produce distorsionări în redarea formelor.

*Gradul de dispersie* se exprimă, după cum am văzut anterior, prin *concentrația volumetrică a pigmentului, CVP*. Astfel, opacitatea variază brusc din momentul în care se atinge concentrația volumetrică critică. În acest moment, este suficient liant pentru a umple golurile dintre particulele de pigment. Îndată ce cantitatea de pigment crește proporțional cu cea de liant, între particule se formează cavități umplute cu aer. Indicele de refracție al acestora este cuprins între valoarea corespunzătoare liantului, respectiv 1,5, și cea corespunzătoare aerului, 1. Diferența între indicii de refracție pigment - bulă de gaz - liant crește

și odată cu aceasta și deviația luminii prin refracție, ceea ce explică mărirea opacității. Așa se demonstrează așa-numita

„regenerare”<sup>36</sup> obținută prin îmbinarea picturilor sau a verniurilor îmbătrânite cu vapori de solvenți. Cavitățile produse de degradarea substanței filmogene sunt umplute instantaneu cu solvent, respectiv prin gonflarea liantului. Înțelegem că această întinerire este efemeră din vreme ce dispare odată cu evaporarea solventului.

Un alt aspect privind compatibilizarea elementelor structurale/compoziționale, mult discutat, este cel al cromaticii suprafețelor. O parte din lumina ce penetrează stratul pictural este absorbită de materialele conținute de acesta: pigmenți și liant. Această absorbție apare în domeniul vizibil al luminii (400-700 nm) și creează senzația vizuală de culoare.

Toate culorile din spectrul solar pot fi reproduse cu ajutorul unui amestec cumulativ de trei culori primare: roșu, albastru și verde. Acest fenomen poate fi vizualizat prin proiectarea pe un ecran a luminii colorate emise de trei proiectoare separate. În pictură, culorile văzute de observator nu rezultă din amestecul celor trei culori primare, ci din amestecul a trei **culori secundare**: *galben*, *magenta* (mov) și *cian* (azur sau bleu).

Galbenul absoarbe lumina albastră și transmite culorile verde și roșu. Magenta absoarbe lumina

verde, dar transmite lumina roșie și albastră. Cianul absoarbe lumina roșie și transmite pe cea albastră și verde. Prin captarea luminii albe cu un proiector cu două filme succesive în culori secundare, se constată că combinarea galbenului cu magenta produce o culoare roșie transmisă simultan de cele două secundare. Combinarea galbenului cu cian dă verde, iar combinarea magentei cu cian dă albastru.

Suprapunerea a trei culori secundare conduce la negru deoarece nu rămâne nici o lumină transmisă. Pentru închiderea culorii se face apel la următoarele date: roșul combinat cu o anume cantitate de cian dă brun, iar combinarea verdelui cu magenta duce la virarea culorii spre oliv. Se știe, de asemenea, că un pigment albastru amestecat cu un liant cu tendință de îngălbenire, se va întuneca în timp.

Aceste reguli par a fi fost perfect înțelese de către pictorii flamanzi. Nu numai că amestecau pigmentii albaștri precum lapis-lazuli, cu un liant apos ce nu îngălbenește, dar erau maeștri în suprapunerea straturilor picturale monocromatice subțiri pentru obținerea luminozității maxime. La pictorii ce au urmat lui Rubens amestecurile de pigmenti utilizate au dus la întunecarea picturii.

O serie de defecte vizibile la suprafața picturii pot fi ușor explicate prin luarea în considerare a fenomenelor descrise anterior. Este cazul **embuurilor** (zonă pământie, mată, datorată absorbției

uleiului; de fapt prin embu înțelegem aspectul șters și localizat al stratului pictural dintr-un tablou pictat în ulei; fenomenul se explică prin absorbția accelerată sau excesivă a liantului de către un strat subadiacent), **albăstririlor** (un ton ușor albastrui, ce se formează la suprafața unui strat de verni și care seamănă cu roua pe un fruct sau cu o aburire a geamurilor), **mucegaiurilor** (dicționarul *Petit Robert* l-a definit ca fiind o afumare peste care se instalează albul mucegaiului; iar conform spuselor lui *Marijnissen* [18] în anul 1967, acest termen „este utilizat abuziv în limbajul pictorilor și restauratorilor pentru descrierea unui fenomen oarecare, care este în măsură să ascundă aspectul uniform al verniului, cu excepția albăstririi.

În studiile de compatibilitate trebuie cunoscute principalele defecte posibile care apar la suprafața picturilor și cauzele generării lor.

- **Umiditatea**, care reprezintă factorul principal al albăstririi, se datorează prezenței grupărilor hidrofile în structura verniului, cum ar fi grupările acide ce favorizează apariția petelor. *Majewski* [19] în 1969 și *Thompson* [20] în 1957 identifică prezența sulfatului de amoniu pe suprafața albăstrită. Hill demonstrează că acesta se poate depune pe o pictură când panoul este mai rece decât aerul înconjurător, fiind suficientă o diferență de 1°C.

Prezența acestor minuscule cristale la suprafața verniului favorizează în toate cazurile difuzia luminii, ce poate explica „vălul” format. Se poate totuși remedia acest efect prin simpla frecare cu ajutorul unui material moale.

Thompson [20] semnalează o altă explicație posibilă pentru albăstrirea, ca fiind o exudare a verniului, dar ipoteza nu a fost încă confirmată.

O a treia explicație este aceea că hidratarea substanței filmogene provoacă gonflări, variația indicelui de refracție favorizând difuzia luminii. Semnalăm faptul că rășinile naturale, sensibile la albăstrirea, sunt foarte higroscopice; unele pot absorbi apă până la a cincea parte din greutatea lor.

- *Degradarea liantului* antrenează apariția albirilor redutabile. *Colling și Wilkinson* [21] în 1975 au emis ipoteza existenței unui gradient al degradării în locul unde suprafața este foarte deteriorată, prin expunerea îndelungată la radiații dăunătoare. Liantul degradat se pulverizează și cade, lăsând pigmenții descoperiți (efectul fragilizării pulverulente).

În momentul în care proporția pigment/liant atinge valoarea **CVCP** se observă dispariția bruscă a strălucirii, suprafața neregulată descoperită nedifuzând prea mult lumina.

În baza acestui fenomen, *Feller* [15] explică albirea câtorva retușuri cu dammar și alb de zinc,

a căror compoziție a fost foarte apropiată de valoarea **CVCP**, așa-numitele retușuri pulverulente, la structuri ce conțin straturi de verni reactive (de aderență) sub peliculogenele de protecție craclate sau stratul de verni sub alte straturi aderente craclate (murdărie ancrasată).

Mai recent, numeroase studii au fost realizate pentru înțelegerea mecanismelor de degradare a liantului în prezența dioxidului de titan. S-a constatat că pigmentul catalizează degradarea foto-chimică, deoarece formează radicali liberi hidroxilici sau hidroperoxidici, sub forma grupărilor -OH și -O<sub>2</sub>H. Pentru diminuarea acestei activități catalitice, fabricanții „dopează” microcristalitele pigmentului cu metale tranziționale, cum ar fi: zincul, titanul sau alumiul și respectiv, oxizi: alumină, silice sau oxid de zirconiu. Pierderea de liant în cazul formării embuu-lui conduce la același fenomen optic. Aplicarea unui strat de verni sau a unei pelicule de ulei permite în egală măsură umplerea golurilor responsabile de fenomenul difuziei, dar ambele practici sunt contestate, încă. Liantul original sau verniul îmbătrânit nu rămân mai puțin degradate și conțin substanțe chimice capabile să accelereze îmbătrânirea materialului pe care se aplică.

În procesele de compatibilizare, o atenție deosebită se acordă analizei proprietăților mecanice ale vopselelor, care au un rol

important în studiul comportării lor în cursul îmbătrânirii naturale sau artificiale. Dintre acestea amintim: *permeabilitatea, porozitatea, duritatea, flexibilitatea și adezivitatea.*

*Permeabilitatea* unui strat reprezintă capacitatea sa de a fi penetrat de un fluid (gaz, vapori, lichid). Ansamblul porilor, fisurilor, crăpăturilor, craclurilor prezente într-un strat determină *porozitatea* sa. Aceste două proprietăți sunt determinate de numeroși factori din care cei mai importanți sunt: natura particulelor prezente într-un strat (pigmenți, solvenți, lianți), modul de formare a filmului, procesele de îmbătrânire.

*Permeabilitatea* la vapori de apă joacă un rol important pentru conservare. Ea influențează gonflarea suporturilor sensibile (lemn, pânză de în), favorizând reacțiile destructive de hidroliză.

Compoziția chimică reprezintă un factor principal pentru permeabilitatea față de vapori de apă. Materialele mai permabile, conținând numeroase grupări hidrofile ( $-OH$ ,  $-COOH$ ), apar, de exemplu, pe parcursul îmbătrânirii. Porozitatea straturilor picturale suprapuse joacă un rol important pentru a le asigura o bună adeziune.

Pentru a garanta o bună aderență a straturilor fără a exista riscul formării embului, P. Garcia [22] în anul 1990 recomandă pictorilor „regula porozităților descrescătoare”. Vechea regulă „gras pe slab” nu este decât un caz particular. Un alt mijloc de obținere a

porozităților descrescătoare este îmbogățirea progresivă a straturilor cu același liant.

**Tabelul 2.** Permeabilitatea la vapori de apă a substanțelor filmogene

Substanța filmogenă	Permeabilitatea la vapori de apă ( $g/m^2/zi$ )
Parafină	0,17
Gurnă lac	8,9
Colofoniu	19,7
Ulei de în (standoil)	50
Ulei de în	104
Gelatină	126
Eticeluloză	537

*Duritatea* unui strat pictural reprezintă capacitatea sa de a opune rezistență la penetrarea obiectelor dure.

Interacțiunile inter- și intramoleculare ce există între moleculele de liant determină diferențe de duritate. Astfel, rășinile termoplastice nu posedă decât legături van der Waals și legături polare, ele fiind mai puțin dure decât rășinile termorezistente, în care apar legături covalente.

Feller [15] a măsurat duritatea diferitelor rășini naturale și sintetice utilizate în conservare. S-a constatat că, în general, rășinile naturale sunt mai dure decât cele sintetice.

**Tabelul 3.** Duritatea Sward pentru diverse rășini

Rășina	Duritatea Sward
Dammar, mastic	81
PVA	63
n-butilmetacrilat	30

Această duritate este determinată de structura moleculelor prezente în rășinile naturale, molecule foarte rigide, ce se atrag prin forțe de natură polară. Conform rezultatelor obținute prin difracție de raze X, duritatea crește când distanța intermoleculară scade și când orientarea moleculelor devine ordonată. Prezența pigmentilor sau a unei mase de umplutură foarte dură influențează duritatea stratului pictural. Este cazul albastrului de Prusia și al colcotarului (roșu englez). Trebuie considerate, de asemenea, interacțiunile între pigmenti și lianți. Câțiva pigmenti, ca miniul, ceruza, albul de zinc, formează cu uleiul săpunuri foarte dure.

*Flexibilitatea* unui film reprezintă elongația maximă ce o poate suporta fără a se rupe, prin tracțiune, flexare sau torsionare. Flexibilitatea este determinată de *elasticitatea* și *plasticitatea* filmului.

•*Elasticitatea* unui film reprezintă capacitatea de întindere și orientare a lanțurilor macromoleculare din structura sa, pe direcția forței la care este supus. Orice material prezintă o *limită de elasticitate*: atât timp cât

forța de tracțiune rămâne inferioară valorii limită, filmul suferă o deformare clasică. Această deformare este instantanee, reversibilă și proporțională cu forța aplicată. Aceasta se exprimă prin legea lui Hooke (fig. 1):

$$\begin{array}{c} L \qquad \qquad dL \\ \text{-----} \quad \text{---} \quad \text{-----} \rightarrow \\ F=E\lambda \end{array}$$

Fig.1. Legea lui Hooke

F - forța aplicată;

$\lambda = dL/L$  - deformăția;

E - modulul lui Young

Când forța de tracțiune depășește limita de elasticitate, filmul mai poate suporta încă o întindere, forțată, dar care nu mai este reversibilă. Aceasta este deformăția plastică, proporțională cu timpul de aplicare al forței.

Diferența dintre aceste două tipuri de deformăție se aplică la nivelul molecular al substanțelor filmogene. Majoritatea acestora conțin lanțuri lungi de grupări metilenice,  $\text{CH}_2$ . Aceste grupări se dispun în zig-zag și formează lanțuri ce se pot replea sau întinde ușor, căci structural permit rotația liberă a atomilor de carbon în jurul legăturilor simple ce-i unesc.

Deformația elastică corespunde de obicei, în cazul unui strat pictural, alungirii acestor lanțuri liniare. Deformația plastică, dimpotrivă, antrenează alunecarea moleculelor unele peste altele. Astfel putem înțelege de ce îmbătrânirea provoacă adesea o diminuare a flexibilității. Legăturile de „cross-linking” și



formarea rețelei tridimensionale împiedică, în final, apariția acestor defecte.

În practică, cele două tipuri de deformare coexistă. Când acțiunea este foarte bruscă, deformarea elastică primează. Când acțiunea este mai lentă, filmul suferă o deformare elastică ce se modifică progresiv în deformare plastică. Filmul se poate alungi mai mult decât în cazul unei solicitări rapide, înainte de a se rupe.

#### a. Rolul plastifiantilor

Numeroase substanțe filmogene naturale sunt lipsite de flexibilitate. Unele dintre ele, cum ar fi rășinile terpenice, sunt formate din molecule rigide. Altele, ca proteinele sau polizaharidele, prezintă forțe de atracție intermoleculare care se opun alunecării moleculelor unele peste altele.

Este posibilă preîntâmpinarea acestui inconvenient prin introducerea unor substanțe numite „plastifianți”. Glicerina sau mierea pot juca acest rol pentru lianții pe bază de apă, iar rășina elemi pentru rășinile terpenice.

Aceste substanțe sunt lichide puțin volatile sau solide moi ce coexistă în filmul uscat. Ele măresc distanța între lanțurile de liant, diminuând forțele intermoleculare și ameliorând, deci flexibilitatea.

O altă proprietate mecanică importantă este, adeziunea sau aderența liantului față de suport, care reprezintă capacitatea unui

material de a avea aderență (adeziune) la suport.

Într-o pictură, liantul înglobează pigmentii și aderă la suprafața suportului. Într-o îmbinare, adezivul formează o legătură între cele două suprafețe (subjectile). Aderența filmului la suport se măsoară de cele mai multe ori prin forța necesară pentru îndepărtarea lui. Ruptura poate fi adezivă sau coezivă.

#### Cauzele aderenței

##### a. Cauze mecanice:

#### adeziunea mecanică

Filmul lichid pătrunde în neregularitățile suprafeței subjectilului (grundului) și rămâne ancorat după uscarea. Deci, filmul trebuie să fie mai fluid la început și să înmoaie convenabil subjectilul.

##### b. Cauze fizico-chimice:

#### adeziune specifică (interactivă)

Cauzele mecanice nu sunt suficiente pentru explicarea fenomenului de adeziune, de exemplu, în cazul lipirii a două suprafețe netede. Fenomenul de adeziune presupune existența unui ansamblu complex de forțe de atracție (van der Waals, legături polare, legături electrovalente, legături covalente, legături de hidrogen) ce intervin în diferite grade, în funcție de natura substratului (subjectilului) și adezivului. Sunt aceleași forțe care asigură înmuiera suportului de către un film lichid și adeziunea filmului uscat la același suport. Un strat ce nu înmoaie nu aderă. Adeziunea necesită mai multă

energie decât înmuierea, cu una sau două kcal mai mult.

Compușii nepolari, precum cerurile parafinice, sunt puțin adezivi, căci ei nu conțin decât legături van der Waals. Adeziunea cerii de albine este mai bună, căci conține și o serie de substanțe polare. Pentru atingerea aderenței necesare pentru *dublare* (*rentoalare*), este neapărat necesară adăugarea unei rășini terpenice cu polaritate mai pronunțată.

În general, se constată că aderența unui film la un strat polar crește cu numărul funcțiunilor polare prezente în substanța filmogenă. Lungimea lanțurilor moleculare ale adezivului pare, de asemenea, a fi importantă. Moleculele lanțurilor liniare vor fi mai puțin adezive decât cele ce posedă ramificații, mai ales dacă acestea sunt dispuse ordonat. Un astfel de strat posedă proprietăți particulare, grosimea sa nu depășește câteva zeci de angstromi, căci durata forțelor de atracție este scurtă și efectul lor descrește rapid cu distanța.

Structura stratului în care au loc astfel de interacțiuni prezintă adesea o orientare moleculară, macromoleculele substanțelor peliculogene dispunându-se mai mult sau mai puțin perpendicular sau oblic în raport cu suprafața substratului, în funcție de dispunerea și numărul lanțurilor laterale.

Se știe că unele pete de murdărie, între care cele de acizi grași, se orientează la suprafața de

sticlă sau metal. Grupările polare sunt dirijate spre substrat și cele metilenice, nepolare, spre exterior. Ansamblul acestora va fi greu de înmuiat (sau de udat) de către un lichid sau un adeziv polar. Aceasta explică necesitatea degresării foarte atente a suprafeței înainte de lipirea unui material. Aceleași fenomene de atracție orientată apar interacțiunea siliconilor cu sticla și hârtia, făcându-i insolubili în apă.

Prezența plastifiantilor și solvenților poate perturba formarea stratului de interacțiune adeziv-substrat, căci intră în competiție pe suprafața substratului. În plus, trebuie evitată utilizarea solvenților în cantitate mare, căci aceasta favorizează contragerea în cazul uscării.

Clejurile tixotropice, cum ar fi cele animale, prezintă din acest punct de vedere serioase avantaje. Ele sunt lichide adezive în momentul aplicării și se întăresc rapid.

Deci, pentru a obține o bună încheiere este necesară realizarea unor proprietăți impecabile ale substratului, stratul de clei trebuie să fie cât mai subțire posibil și continuu, astfel încât forțele de atracție să fie cât mai eficiente.

Foarte la modă, în prezent, pentru compatibilizare se efectuează studii de stabilire a ratei îmbătrânirii materialelor implicate atât la punerea în operă cât și în procesele de conservare și restaurare utilizând metode termice sau radiative (de exemplu Xeno Test-ul). În acest sens, se

studiază rezistența acestora în diverse medii climatice, simulând condițiile expunerii lor ulterioare. Un ultim exemplu, dar fără pretenție, că am epuizat aria largă a studiilor de compatibilizare, îl reprezintă optimizarea rețetelor de peliculogene pentru protecția climatică, mecanică și fotochimică a diverselor structuri policrome. Astfel, pentru pictură sunt foarte studiate verniuri pe bază de dammar, alte rășini și ceruri naturale amestecate cu peliculogene sintetice, iar ca adeziv amintim sistemele de tip Polaroid, pe bază de poli (n-butil metacrilati). De asemenea, în prezent, se studiază pentru peliculizarea suporturilor ceramice și din roci diverse amestecuri compatibile de polimeri xiloxanici și acrilici cu rășini aldehidrice cu mase moleculare mici, pentru obținerea de filme reticulare, stabile foarte flexibile. Un exemplu îl reprezintă realizarea din cadrul firmei Shell a sistemului compatibil ce conține rășini hidrocarbonate (saturate) și cauciucurile Kraton, care permit obținerea de filme cu flexibilitate ridicată și mare capacitate de penetrare în substrat.

### 5. Concluzii

În lucrare se prezintă aspectele legate de interacțiile (reacțiile chimice) și efectele care au loc în procesele de conservare activă și restaurare a elementelor structurale vechi din diverse materiale prin utilizarea unor sisteme fizico-chimice și metode

noi de intervenție. O atenție deosebită se acordă studiului caracteristicilor fizico-structurale, chimice etc, precum și comportărilor unor materiale în diverse structuri implicate la punerea în operă și în procesele de conservare-restaurare. De asemenea, sunt luate în discuție unele studii reologice care permit compatibilizarea între componenții unor sisteme.

Asrful, după definirea scopului și importanței studiilor de compatibilitate, se prezintă un grup de exemple reprezentative în care se aplică studiile de compatibilitate în baza reactivităților specifice și a similitudinii proprietăților fizico-structurale și chimice.

O atenție deosebită se acordă studiilor de compatibilizare prin crearea condițiilor optime exogene și endogene.

Prin multitudinea și diversitatea exemplurilor prezentate, lucrarea încearcă să fie un îndrumar util atât pentru activitatea artiștilor, cât și a specialiștilor din domeniul conservării și restaurării operelor de artă.

### BIBLIOGRAFIE

1. I. SANDU, Elena PRODAN, Irina Crina Anca SANDU, D. CUDELICU, *Aspecte privind terminologia utilizată în expertizarea operelor de artă. I. Noțiuni privind identificarea elementelor patrimoniale și determinarea stării de conservare*, Revista muzeelor, București, 3-4, 1999;
2. I. SANDU, Irina Crina Anca SANDU, *Chimia conservării și restaurării cărților vechi, vol I, Chimismul proceselor și studiul materialelor*, Ed. Universității

- „Al. I. Cuza” în colaborare cu Ed. Trinitas, Iași, 1998;
3. I. SANDU, Irina Crina Anca SANDU, Antonia van SAANEN, *Expertiza științifică a operelor de artă, vol. I. Autentificarea, stabilirea paternității și evaluarea patrimonială*, Ed. Trinitas în colaborare cu Ed. Universității „Al. I. Cuza”, Iași, 1998;
  4. Ion SANDU, *Cercetarea științifică și valorificarea patrimoniului cultural din siturile eclesiastice ortodoxe, Analele științifice ale Universității „Al. I. Cuza” Iași, seria Patrimoniu Cultural, vol. I, 3-20, (1997);*
  5. Ion SANDU, *Evidențierea și procesarea efectelor distructive din structura obiectelor de patrimoniului, Analele științifice ale Universității „Al. I. Cuza” Iași, seria Patrimoniu Cultural, vol. I, 39-52, (1997);*
  6. Liliane MASSCHELEIN-KLEINER, *Liams, vernis et adhesifs anciens*, Ed. Institutului Regal pentru Patrimoniu Artistic, Bruxelles, 1992;
  7. R. KATZ și B. F. MUNK, *J. Oil. Col. Chem. Ass.* 52, 418, (1969);
  8. R. L. FELLER, N. STOLOW și E. H. JONES, *On picture varnishes and their solvents*, The Press of Case Western Reserve Univ., Cleveland, 1971;
  9. S. KECK, *Mechanical alteration of the paint film, Studies in Conservation*, 14, 9-30, (1969);
  10. L. LĂZĂRESCU, *Pictura în ulei*, Ed. Sigma Plus, Deva, 1996;
  11. A. RIEGL, *Istoria artei ca istorie a stilurilor*, Ed. Meridiane, București, 1998;
  12. C. L. EASTLAKE, *Methods and materials of painting of the great schools and masters*, Dover Publ, New York, 1960;
  13. R. L. FELLER, *Hardness and flexibility of natural and synthetic varnishes, The Museum News*, 107-108, (1952);
  14. R. L. FELLER, *Factors affecting the appearance of picture varnish, Science*, 125, 1143-1144, (1957);
  15. R. L. FELLER, *Bull IIC Amer. Group.*, 7, 1, 32, (1966);
  16. E. de WITTE, *The influence of light on the gloss of matt varnishes, ICOM Committee for Conservation, Venice*, 75.22, 6, (1975);
  17. S. R. JONES, *Bull. Inst. Physics*, 157, (1960);
  18. R. H. MARIJNISSEN, *Degradation, conservation et restauration de l'oeuvre d'art*, Arcade - Bruxelles, 124, 149, 1967;
  19. L. J. MAJEWSKI, *Bull. IIC Amer. Group.*, 10.1.20, (1969);
  20. G. THOMSON, *Some pictures varnishes, Studies in Conservation*, III, 64-79, (1957);
  21. J. H. COLLING și T. M. WILKINSON, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 58, 377, (1975);
  22. P. GARCIA, *Le métier du peintre*, Ed. Dessain et Tolra, Paris, 1990;
  23. Ioana DEMETRESCU, S. IONESCU, H. GHEORGHIU, *Adezivi - proprietăți, utilizări*, Ed. Tehnică, București, 1994;
  24. A. BLAGA, C. ROBU, *Lacuri și vopsele - chimismul reacțiilor*, Ed. Tehnică, București, 1993;
  25. Ileana MOȚOIU, M. MOȚOIU, *Rășini sintetice pentru lacuri, vopsele și cerneluri poligrafice*, Ed. Tehnică, București, 1972;
  26. P. GRANDOU, P. PASTOUR, *Peintures et vernis*, Hermann, Paris, 1966;
  27. G. CHAMPETIER, H. RABATE, *Physique des peintures, vernis et pigments*, Dunod, Paris, 1962;
  28. C. R. MARTENS, *Emulsions and water-soluble paints and coatings*, Reinhold Corp., N.Y. și Londra, 1964;
  29. H. A. GARNER, G. G. SWARD, *Physical and chemical examination of paints, varnishes, lacquers and color*, 280, Gardner Labor, Maryland, 1947;
  30. M. HAVEL, *La technique du tableau*, 36, Dessain et Tolra, Paris, 1974;
  31. H. F. PAYNE, *Organic coating technology*, tom II, 740, J. Wiley, N.Y. și Londra, 1960;
  32. A. V. BLOM, *Organic coatings in theory and practice*, Elsevier, Amsterdam, 1949;
  33. A. R. H. TAWN, *Physico-chemical principles of film formation, J. Oil Col. Chem. Ass.*, 52, 814-829, (1969);
  34. C. BONDY, M. M. COLEMAN, *Film formation and film properties obtained with acrylic, styrene/acrylic and vinyl acetate. Vcova copolymer emulsions, J. Oil Chem. Assoc.*, 53, 555-577, (1970);
  35. W. E. CRACKER, F. D. ROBINSON, *The effect of pigment volume*

- concentration and film thickness on the optical properties of surface coatings. *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 50, 111-133, (1967);
36. A. P. LAURIE. *The refractive index of a solid film of linseed oil: Risc in refractive index with age, Proceeding of the Royal Soc. Londra*, A159, 123-133. (1937);
37. L. MASSCHELEIN - KLEINER. J. HELYLEN, F. TRICOT - Marckx. *Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens. Studies in Conservation*, 13, 105-121. (1976);
38. L. MASSCHELEIN - KLEINER. *Contribution to the study of aged proteinaceous media.* în Brommelle. N. și Smith, P., **Conservation and restoration of pictorial art**, Butterworth. Londra. Boston, 1976;
39. F. MARGIVAL. *La jaune d'oeuf et les peintures à la tempera. Peintures. Pigments, Vernis*, 43, nr.1, 48-53. (1967);
40. A. KARPOWICZ. *Ageing and deterioration of proteinaceous media. Studies in Conservation*, 26, 153-160. (1981);
41. L. MASSCHELEIN - KLEINER. P. TAETS. *Contribution to the study of natural resins in the art.* în **ICOM Comitee for Conservation**, 6-th triennial Meeting, Ottawa, 81/16/3. (1981);
42. A. RINUY, L. GROS. *Liants dans les peintures anciennes: méthodes d'identification et étude du vieillissement.* Z. fur Kunsttechnologie und Konservierung, 3, 9-39. (1989);
43. C. V. HORIE. *Materials for conservation: Organic consolidants, adhesives and coatings.* **Butterworths**, Londra, 1987;
44. M. WILT, R.L. FELLER. *Evaluation of Cellulose Ethers for Conservation.* **The Getty Consvration Institute**, Santa Monica, 1990;
45. S. REES JONES. *The change appearance of oil painting duc to increased transparency.* *Studies in Conservation*, 36, 151-154. (1991);
46. B. SLANSKI. *Tehnica picturii (Materiale folosite în pictură)*, vol. I-II, Ed. Academiei de Arte Frumoase a URSS. Moscova, 1962;
47. H. MARIJNISSEN, L. KOCKAERT. *Dialogue avec l'oeuvre ravagee apres 250 ans de restauration.* *Bibliotheque des Amis du Fonds Mercator*, 1995;
48. J. H. PLENDERLEITH. *The Conservation of Antiquities and Works of Art. treatment, repair and restoration.* London. Oxford University Press, New York, Toronto, 1957;
49. S. BARONI. *Restauration et conservation des tableaux*, Manuel pratique. Cecliv. Paris, 1993;
50. M. MIHALCU, *Conservarea operelor de artă și a monumentelor istorice.* Ed. Științifică, București. 1970.