

# STUDIUL PRIVIND CONSERVAREA PIGMENȚILOR PE BAZĂ DE CUPRU ÎN PICTURA MURALĂ\*

MARIA-MAGDALENA DROBOTĂ

Elaborarea unei lucrări de cercetare referitoare la conservarea pigmentilor pe bază de cupru a fost inițiată odată cu analiza stării de conservare a picturilor murale aflate în curs de restaurare la biserica Sf. Gheorghe a Mănăstirii Voroneț, la biserica Tăierea Capului Sf. Ioan Botezătorul din satul Arbore, la biserica Sfântul Gheorghe a Mănăstirii Sfântul Ioan cel Nou din Suceava, la biserica Bunavestire a Mănăstirii Moldovița. În frescele ce decorează atât interiorul cât și exteriorul acestor monumente se evidențiază nu doar prin întinderea suprafețelor pe care sunt șternuți, ci și prin prețiozitatea lor, pigmentii de cupru: albastru azurit și verde malahit.

Sensibilitatea acestor pigmentii la temperaturi mari dezvoltate de incendii, acțiunea prelungită a umidității, la medii acide ori alcaline se traduce la nivelul vizualului prin alterări cromatice, iar din punct de vedere structural au loc transformări chimice. Tot din categoria alterărilor fac parte degradările datorate tehnicilor deficitare în aplicarea acestor pigmentii în frescă sau acțiunilor de restaurare necorespunzătoare. Alterările accidentale produse în cadrul intervențiilor de restaurare nici nu ar trebui puse în discuție, deoarece acest fenomen, teoretic, nu ar trebui să se producă. Consider că, pentru a se evita o astfel de situație, ea trebuie cunoscută nu numai la nivel de axiomă, ci conștientizată prin înțelegerea sub toate aspectele a fenomenelor care au loc în procesul de conservare – restaurare. Metodologia de restaurare se stabilește în urma cunoașterii structurii materiei originalului și a tuturor elementelor referitoare la de starea de conservare, în funcție de care sunt studiate caracteristicile materialelor ce vor fi puse în operă și mai ales modul lor de aplicare în raport cu particularitățile materiei originale.

\* Comunicare susținută în cadrul Atelierului de lucru organizat de Ministerul Culturii și Cultelor prin Secretariatul Comisiei de Componente artistice a Comisiei Naționale a Monumentelor Istorice, la data de 23 martie 2007.

Studiul elaborat<sup>1</sup> propune trei **obiective** aflate într-o strânsă interdependență.

1) Pornind de la principiul conform căruia în procesul de restaurare se intervine doar asupra materiei operei de artă, cunoașterea datelor referitoare la **tehnica de execuție**, stabilirea naturii liantului și a pigmentilor însoțite de o analiză amănunțită a stării de conservare reprezintă cerințe ce se impun ca esențiale în activitatea restauratorului, înaintea oricărei intervenții directe asupra operei de artă, am realizat un studiu pe eșantioane privitor la modalitatea de aplicare a pigmentilor azurit și malahit pe un suport de compoziție asemănătoare celei întâlnite *in situ* (intonaco din var cu armătură de câlți).

Pentru a avea o imagine clară asupra tehnicii de aplicare a pigmentilor pe bază de cupru am realizat în laborator o serie de eșantioane cu pigmentii<sup>2</sup> aplicați *al secco* și *al fresco*. Pentru tehnica *al secco*, au fost testați următorii lianți: apa de var, caseinatul de calciu, dispersia transparentă de caseinat de calciu, guma arabică, emulsia de ou, clei de gluten, clei de gelatină. Eșantioanele realizate în tehnica *al secco* prezintă aspecte mult diferite de cele întâlnite *in situ* pe suprafețele pictate cu pigmentii azurit și malahit, fapt evidențiat atât printr-o simplă observație directă cât și prin microscopie optică, teste microchimice, analize prin Spectrometrie în infraroșu cu transformantă Fourier (FTIR)<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Lucrare de disertație - master, coordonator: Prof. univ. Dr. Oliviu Boldura, având și sprijinul Laboratorului de chimie al Secției de Conservare-Restaurare din cadrul Universității Naționale de Artă București – implicit al doamnei Olimpia Hinatmatsuri Barbu, a cărei contribuție se evidențiază prin efectuarea analizelor de specialitate (Buletinele de analiză se regăsesc în Anexa Lucrării de Disertație).

<sup>2</sup> Pigmentii albastru azurit și verde malahit au fost achiziționați de la fondul plastic Saint Martin din Paris, firma producătoare: Laverdure (firmă franceză de preparare și comercializare a pigmentilor istorici). Sistem de prezentare: pahare cu filet din material plastic și capacitate de 100 grame, din care masa de pigment – 25 grame pentru azurit și 50 grame pentru malahit.

<sup>3</sup> Analizele prin spectrometrie FTIR s-au realizat în laboratorul

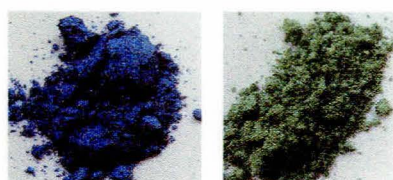


Rezultatele analizelor de specialitate efectuate pentru eșantioanele cu pigmenți aplicați fără liant organic, pe strat de intonaco proaspăt, relevă că fixarea acestora s-a realizat prin prinderea pigmentului într-o rețea cristalină generată de transformarea hidroxidului de calciu în carbonat de calciu. Aceasta dovedește că pigmenții pe bază de cupru pot fi aplicați *a fresco*. Tehnica presupune doar găsirea momentului optim de aplicare al pigmenților: astfel, aplicat prea devreme pigmentul intră în reacție cu varul transformându-se în oxid de cupru - ceea ce se traduce vizual prin înnegrirea pigmentului; aplicat prea târziu, pigmentul nu poate fi înglobat în totalitate în crusta de carbonat de calciu. În sprijinul rezultatelor obținute pe eșantioane vin analizele efectuate asupra prelevărilor de pigmenți din naosul bisericii

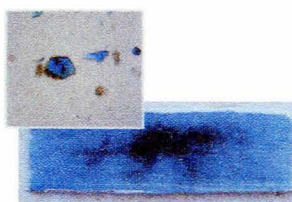
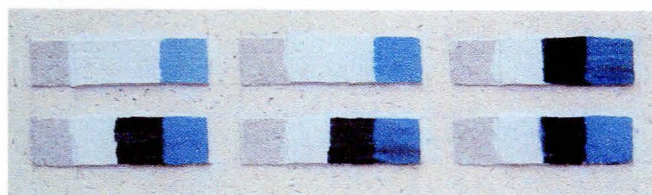
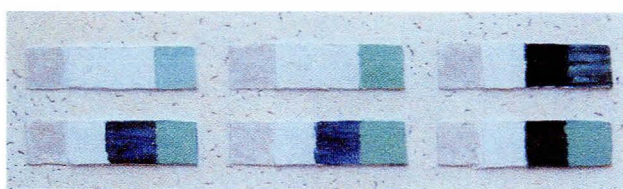
nici pentru straturile picturale compuse din azurit sau malahit, ci detectează carbonatul de calciu.

2) Al doilea obiectiv a fost direcționat spre **interacțiunea dintre pigmenții pe bază de cupru și produsele folosite curent în procesul de restaurare (studiu pe eșantioane)**. Pentru a evidenția și înțelege natura transformărilor ce pot fi inițiate de acțiunea unor produse<sup>5</sup> asupra pigmenților pe bază de cupru, am procedat la un studiu pe eșantioane cu pigmenți aplicați *a fresco*. Observațiile efectuate cu ochiul liber și la microscop ca și rezultatele analizelor fizice și chimice vin să accentueze unele informații privind selectivitatea folosirii unor produse în tratamentele aplicate suprafețelor pictate cu pigmenți pe bază de cupru.

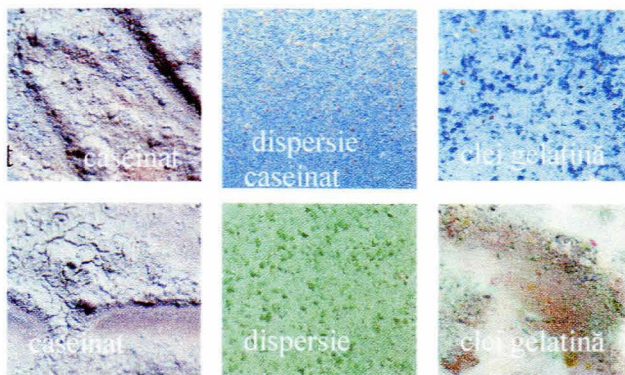
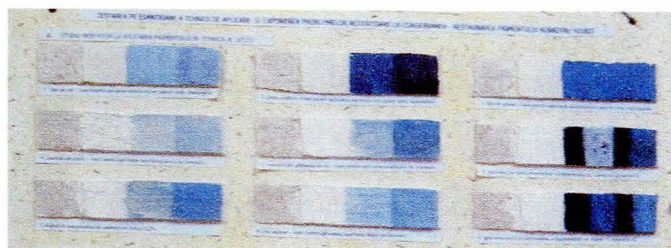
Astfel, pentru operațiunea de îndepărtare a depunerilor, din gama de solvenți cunoscuți sin-



Pigmenții azurit și malahit aplicați *al fresco*.



Pigment azurit alterat - viciu de tehnica



Pigmenții azurit și malahit aplicați *al secco*. Lianți: caseinat de calciu, apa de var, dispersie transparentă de caseinat de calciu, guma arabica, emulsie de ou, clei de gluten, clei de gelatină.

Sf. Gheorghe a Mănăstirii Sf. Ioan cel Nou de la Suceava<sup>4</sup>, care nu indică prezența lianților organici. Național de Cercetare în Domeniul Conservării și Restaurării Patrimoniului Cultural Național Mobil, iar testele microchimice și examinarea lor la microscopul optic s-au efectuat în Laboratorul de Chimie, Secția Conservare-Restaurare, Universitatea Națională de Arte, București.

<sup>4</sup> Timpul alocat studiului prezentat m-a determinat să restrâng aria de cercetare in situ, drept pentru care mi-am canalizat

gurul care poate fi folosit fără efecte adverse este atenția asupra unui monument reprezentativ

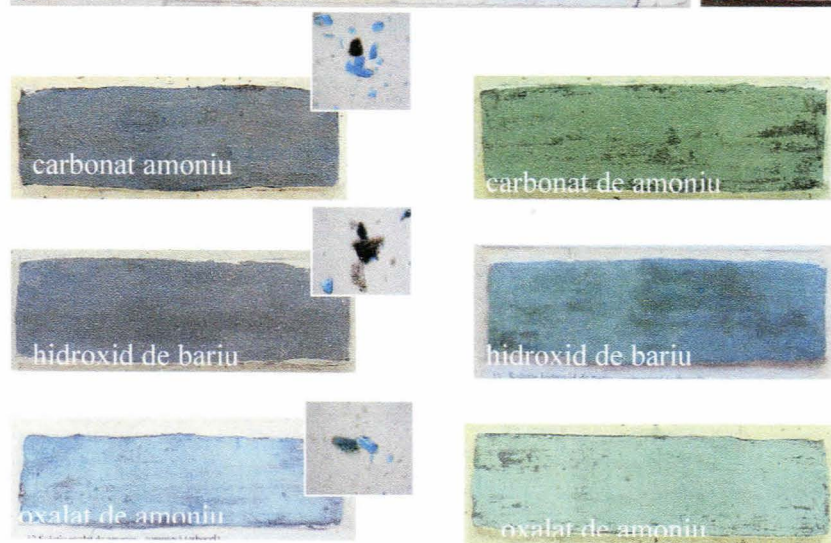
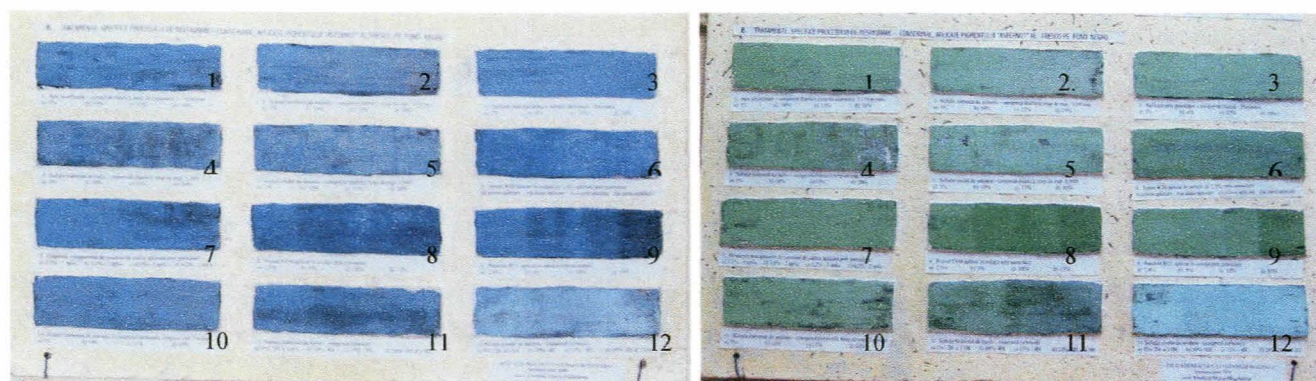
<sup>5</sup> Pe eșantioane de pictură *a fresco* realizată cu pigmenții albastru azurit și verde malahit a fost testată acțiunea produselor curent folosite în procesul de restaurare (apa alcoolizată, preventol R80 în soluție apoasă, carbonatul de amoniu, oxalatul de amoniu, hidroxidul de bariu, dispersia transparentă de caseinat de calciu, Syton X30, Primal E330, Paraloid B72) folosind diverse concentrații ale soluțiilor și timpuri de expunere diferiți.



apa alcoolizată. Carbonatul de amoniu, datorită ionului amoniu, descompune pigmenții sensibili la mediul bazic, puterea de descompunere fiind potențată de timpul de contact și de concentrația soluției. Același ion amoniu este prezent în componenta activă a biocidului Preventol, dar sub formă de sare complexă (săruri cuaternare de amoniu), în care ionul amoniu nu își semnaleză agresivitatea asupra pigmenților pe bază de cupru. Alterarea cromatică este bine evidențiată în cazul oxalatului de amoniu, care, pus în contact cu pig-

că tratamentele minerale reclamă exigențe referitoare la concentrația soluției, grosimea și uniformitatea compresei, timpul de contact al soluției cu suprafața, gradul de absorbție al peretelui.

Dispersia transparentă de caseinat de calciu este un mediu bazic care, deși ar fi de așteptat, nu produce alterări cromatice pigmenților azurit și malahit. Pe lângă caracterul alcalin, acest fixativ poate fi inclus și în categoria produselor ce dețin mediu proteic. După cum am mai semnalat, pigmenții pe bază de cupru au tendința de



1. Apa alcoolizată; 2. Soluție carbonat de amoniu ;
3. Preventol R80; 4. Soluție hidroxid de bariu; 5. Soluție oxalat de amoniu ;
6. Syton W30 ; 7. Dispersie transparentă de caseinat de calciu,
8. Primal E330; 9. Paraloid B72;
10. Soluție carbonat de amoniu;
11. Soluție hidroxid de bariu ;
12. Soluție oxalat de amoniu .

menții azurit și malahit, determină transformarea chimică a pigmenților în oxalat de cupru (mooloit). Ionul amoniu este cel implicat în reacția de descompunere a pigmenților azurit și malahit, fenomen tradus la nivelul vizibilului prin colorarea în albastru a compresei aplicate (reacția este bazică și formează o sare complexă solubilă în apă).

Un alt produs mineral folosit pentru consolidarea picturilor murale este hidroxidul de bariu. Caracterul bazic al acestuia nu îl recomandă pentru tratamentul suprafețelor sensibile chiar și în mediu mai puțin alcalin. Acțiunea sa asupra pigmenților de cupru este evidențiată prin descompunerea chimică a acestora până la formarea oxidului de cupru de culoare neagră. Aspectele legate de metodologia de aplicare punctează faptul

a genera reacția biuretului atunci când întâlnesc un mediu proteic. Totuși, în acest caz, reacția nu are loc, explicația ar putea fi pusă pe seama gradului de puritate al pigmenților utilizați.

Referitor la tratamentul de consolidare cu rășini sintetice, acestea nu determină modificări structurale ale pigmenților pe bază de cupru dar, datorită faptului că de cele mai multe ori schimbă, în timp, optica suprafeței pictate, întrebuințarea lor este limitată. În plus, astfel de tratamente sunt ireversibile și, mai mult decât atât, compoziția acestora este mult diferită de cea a substratului original. De fapt, orice tratament de consolidare presupune acest factor al ireversibilității; singura alternativă pentru diminuarea acestui inconvenient este alegerea unui consolidant care să aibă



o structură chimică asemănătoare suprafeței tratate, pentru ca, în timp, modificările înregistrate de către acesta să se poată adapta procesului de îmbătrânire naturală a picturilor. Un astfel de consolidant este Sytonul, curent folosit pentru impregnarea tencuielilor decoezive, care răspunde testului de compatibilitate prin componenta silicică. În momentul actual aplicarea unui astfel de tratament suprafețelor pictate nu este încă suficient studiată pentru a putea fi pusă în practică. Varianta ce răspunde pozitiv testului de compatibilitate ar fi cea a folosirii fixativilor minerali, dar cum în gama produselor existente nu găsim un produs neutru din punct de vedere al pH-ului, aplicarea lor asupra pigmentilor pe bază de cupru nu este indicată.

3) În urma **investigațiilor făcute în situ**, din rezultatele obținute în urma analizelor fizice și microchimice aplicate prelevărilor efectuate de pe suprafețe al căror aspect indicau alterarea cromatică a pigmentilor, reiese formarea naturală a oxalatului de calciu. Acest fenomen îl găsim menționat în articolele de specialitate<sup>6</sup> ca fiind prezent pe monumentele din piatră aflate în centre cu grad mare de poluare atmosferică<sup>7</sup> și

<sup>6</sup> Marco Del Monte and Cristina Sabbioni, *A study of the patina called „sciabatura” on imperial roman marbles*, în *Studies in Conservation*, 32 (1987); Mauro Matteinni, Arcangelo Moles, Sabino Giovannoni, *Un sistema protettivo minerale per le pitture murali a base di calcio ossalato: proposta di un metodo e verificazione analitiche*, în *OPD RESTAURO Rivista dell’Officio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze*, nr.6/ 1994, p. 7-14.

<sup>7</sup> Acidul oxalic este solubil în apă, alcool, eter; face parte dintre acizii carboxilici, dar spre deosebire de aceștia are o mare afinitate pentru calciu, fier, sodiu, magneziu și potasiu cu care formează săruri mai puțin solubile numite oxalați. În industrie, oxalații și acidul oxalic sunt folosiți ca agenți de epurare în industria farmaceutică, agent de înălbire a textilelor și industria

### STUDIU IN SITU:

- forme de alterare prezentate de către pigmenții pe bază de cupru; analize de specialitate apli-

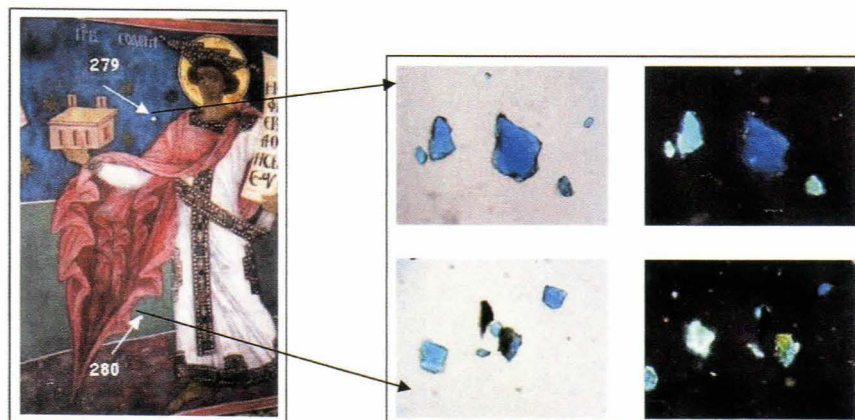
înregistrat de regulă la exteriorul acestora. Formarea naturală a oxalatului de calciu nu poate fi decât benefică și este considerată *un ecran protector* al suprafețelor. Starea de conservare bună a pigmentilor pe bază de cupru de pe suprafețele picturale acolo unde s-a semnalat prezența oxalatului de calciu se datorează cel mai probabil faptului că acest produs mineral s-a format pe baza unor compuși care nu includ ionul amoniu. Cercetările întreprinse de către ing. chimist Ioan Istudor cu ocazia restaurării picturilor murale din monumentele din nordul Moldovei asupra tehnicii de aplicare a pigmentilor pe bază de cupru concluzionează că acești pigmenți au fost aplicați *al secco*, iar liantul este de origine proteică. Studiul de față demonstrează posibilitatea aplicării pigmentilor albastru azurit și verde malahit în tehnica *al fresco*, mai mult chiar, rezultatele buletinelor de analiză referitoare la compoziția stratului pictural din naosul Bisericii Sf. Gheorghe a Mănăstirii Sfântul Ioan cel Nou din Suceava indică prezența carbonatului de calciu, ceea ce denotă că azuritul și malahitul, cel puțin pentru acest monument, au fost aplicați *al fresco*.

Argumentarea științifică a efectelor nedorite ce pot surveni în cazul aplicării unor tratamente defectuoase se adresează rigurozității atitudinii restauratorului în fața operei de artă.

lemnului, pentru tratamentul metalelor la îndepărtarea ruginii, tratamentul apei reziduale și echilibrarea radiatoarelor autovehiculelor.

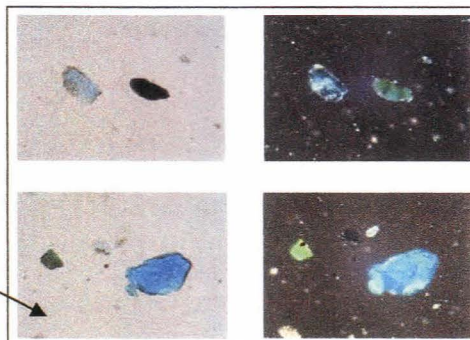
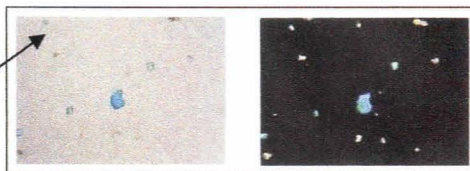
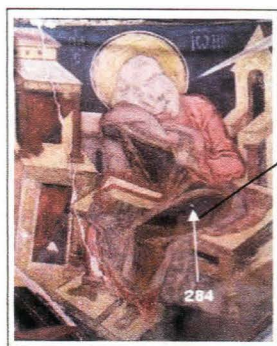
Din informațiile de specialitate (profesor Ioana Gomoiu, *Note curs Etiopatogenie*; Mauro Matteinni, Arcangelo Moles, Sabino Giovannoni, *op.cit.*, p. 8, al. 6) aflăm că, responsabile pentru formarea oxalatului de calciu pe suprafețele monumentelor poate fi și o anumită categorie de microorganisme (anumiți fungi din specia *Aspergillus*), capabile să sintetizeze acid oxalic; acesta în prezența calciului se transformă în oxalat de calciu.

cate probelor de pigment prelevate din pictura naosului Bisericii Sfântul Gheorghe a





Mănăstirii Sfântul Ioan cel Nou din Suceava. Naos-turlă, registrul *Sfinților Prooroci*; zone de prelevare ale pigmentilor azurit (279 notația spectrului) și malahit (280 notația spectrului în proba analizată); -spectru279–fotografii la microscopul optic în lumină transmisă (stânga); în lumină polarizată (dreapta) -



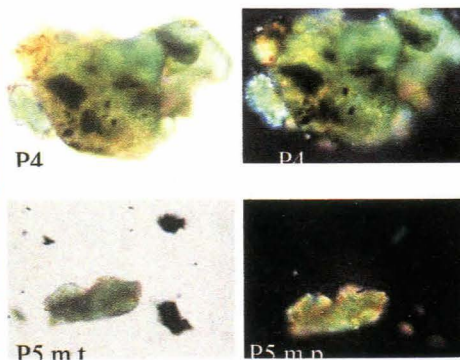
Naos, pandantivul de sud-est, *Sfânt Evanghelist*. În probă(spectru 284) s-au evidențiat: albastru azurit

parțial degradat, oxalat de calciu, urme de pigment ocru galben

Naos, conca absidei de nord.

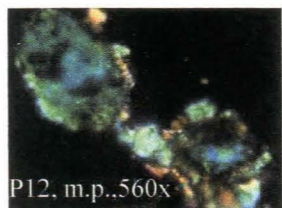
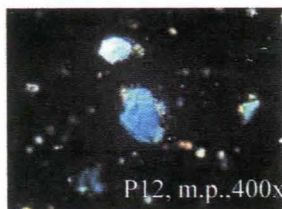
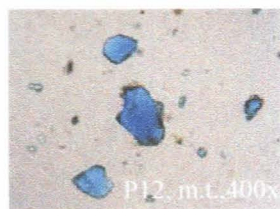
Analizele de specialitate efectuate asupra acestei prelevări (spectru 285) au detectat: albastru azurit degradat (cristalele de pigment sunt acoperite cu

oxid negru), urme de verde malahit, smalț, oxalat de calciu, carbonat de calciu, liant organic provenit probabil de la repictări.



P4 și P5: fotografii de ansamblu ale zonelor de prelevare ale pigmentilor (naos, motiv decorativ situat sub pandantivii mici); m.t. – imaginea probei la microscop în lumină transmisă  
m.p. – imaginea probei la microscop în lumină polarizată  
P4 – pigmentul verde este malahit, la microscop se observă câteva granule de

pigment acoperite cu oxid de cupru negru și câteva cristale de azurit; analiza probei prin FTIR indică prezența oxalatului, a silicaților și a unui liant organic (posibil rășină).  
P5 – sunt prezenți în probă: verde malahit, un verde pe bază de cupru neidentificat, negru de cărbune, var carbonat (carbonat de calciu), oxalat de calciu și sulfati.



P12: fotografie de ansamblu a zonei de prelevare (naos, motiv decorativ situat deasupra ultimului registru);

m.t. – imaginea probei la microscop în lumină transmisă;

m.p. – imaginea probei la microscop în lumină polarizată

P12: spectru pentru pigmentul aplicat pe fondul motivului decorativ pictat cu aur indică că acesta este albastru azurit. Cu toate că la o analiză cu ochiul liber pigmentul pare a fi într-o bună stare de conservare, la microscop s-au pus în evidență unele granule de pigment acoperite cu un strat negru de oxid de cupru.

În probă mai sunt prezenți în urme: malahitul natural și albastru smalt.

Spectrul realizat pentru această probă are pe lângă peak-urile caracteristice pigmentilor amintiți și pe cele ale oxalatului de calciu, ale azotatului și ale unui liant organic.

În ceea ce privește partea organică detectată prin metoda de analiză fizică, la microscop aceasta pare