

# TEHNICI SPECTRALE UTILIZATE PENTRU CERCETAREA ȘI MONITORIZAREA UNOR MONUMENTE ISTORICE

Maria GIURGINCA, Nicoleta BADEA,  
Roxana RĂDVAN, Aurelia MEGHEA

## 1. INTRODUCERE

Patrimoniul cultural este un bun național care ne identifică ca națiune de sine stătătoare, datorită unor trăsături specifice.

Timpul, factorii de mediu, activitățile umane poluante și factorii biologici acționează distructiv asupra monumentelor istorice în principal, dar și a altor obiecte de patrimoniu.

De aceea, la anumite intervale de timp se cer restaurate și conservate. În aceste etape intervin cercetătorii și restauratorii care trebuie să utilizeze tehnici adecvate de investigare a stratului pictural și a noilor materiale propuse pentru restaurare/conservare.

Pentru alegerea pigmentilor adecvați realizării tratamentelor ce se impun, aceștia se testează din punct de vedere structural și al comportării în condiții distructive.

De aici decurge și scopul principal al contractului de colaborare din cadrul Proiectului și anume lărgirea gamei de metode de investigare a obiectelor de patrimoniu și crearea unei baze de date referitoare la comportarea unor pigmenți în condiții distructive care pot interveni în timp. În plus au fost examinate mostre de pigment rezultate după curățarea cu laser a unor biserici (operație efectuată de colectivul de la INOE – București) pentru a evidenția efectul acestei tehnici asupra structurii pigmentului.

## 2. PARTEA EXPERIMENTALĂ

**Materiale:** etaloane de pigmenți de culori diferite

**Reactivi:** - KBr spectrală pentru FT-IR; MgO p. a. pentru UV-VIS-NIR.

### Aparatură:

- spectrometru FT-IR 620 (Jasco, Japonia) în domeniul 4000- 400 cm<sup>-1</sup>;
- spectofotometrul UV-VIS-NIR 670 (Jasco, Japonia) cu dispozitiv de reflexie difuză ILN- 675 și soft de culoare;
- lampa de iradiere (ULTRA Lum- SUA);
- etuvă de laborator ( Caloris – Romania);

## 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

### 3.1. Caracterizarea mostrelor inițiale

Mostrele primite au fost analizate în domeniile spectrale IR (4000- 400 cm<sup>-1</sup>) și UV-VIS-NIR (200 – 2000 nm) pentru evidențierea principalelor caracteristici structurale.

**Analiza în domeniul IR** a evidențiat în primul rând prezența uleiului de în structura acestuia fiind stabilă datorită re-

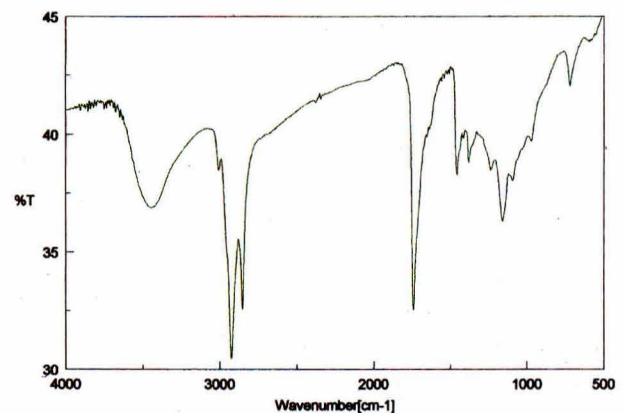


Fig. 1. Spectrul IR al mostrei ulei de in

ticulării în timp [Fig. 1].

În Tabelul 1 și Figurile 2 - 4 se prezin-

Tabel 1. Benzi caracteristice în domeniul IR

Nr.crt.	Proba	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Suport
1.	Carmin	3447; 3009; 2922; 2851; 1744; 1459; 1184; 1116; 1080; 721; 610;	BaSO <sub>4</sub>
2.	Cadmiu	3458; 3300; 3009; 2925; 2854; 2512;	CaCO <sub>3</sub>
3.	deschis Cadmiu orange	1795; 1745; 1638; 1426; 1160; 874; 712;	
4.	Lac garanța	3466; 3303; 3010; 2925; 2854; 2512;	CaCO <sub>3</sub>
5.	Magenta	1795; 1745; 1638; 1434; 875; 713;	
6.	Roșu englez	3410; 3010; 2925; 2854; 1740; 1638; 1480; 1187; 1122; 1078; 983; 600; 410;	BaSO <sub>4</sub>
7.	Roșu Scarllet	3420; 3310; 3261; 3100; 3007; 2914; 2845; 1736; 1667; 1574; 1528; 1482; 1182; 1159; 1112; 1066; 997; 951; 812; 766; 720; 674; 650; 581;	BaSO <sub>4</sub>
8.	Sienna arsă	3410; 3120; 3013; 2854; 1740; 1638; 1480; 1187; 1122; 1078; 983; 875; 720; 600; 475;	BaSO <sub>4</sub>
9.	Vermilon	3650; 3450; 3010; 2924; 2851; 1744; 1638; 1480; 1187; 1122; 1078; 721; 610	BaSO <sub>4</sub>
10.	Ulei de in	3447; 3003; 2924; 2853; 1741; 1458; 1382; 1233; 1162; 969; 722; 582;	

tă mostrele selecționate pentru exemplificare.  
Analizând detaliat toate aceste mostre

se constată similitudinea unora dintre ele; unele diferențe provin din adosuri și/sau rapoarte

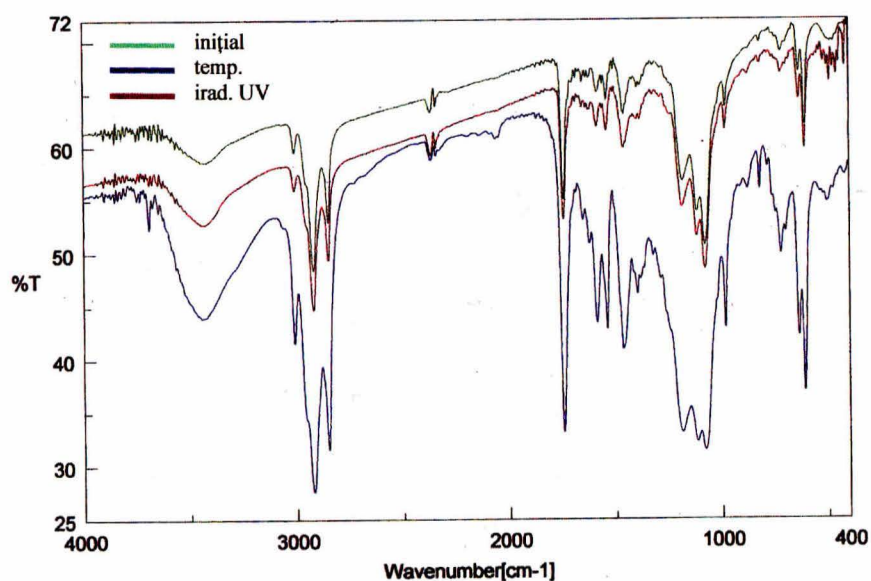


Fig. 2. Spectrul IR al mostrei Carmin

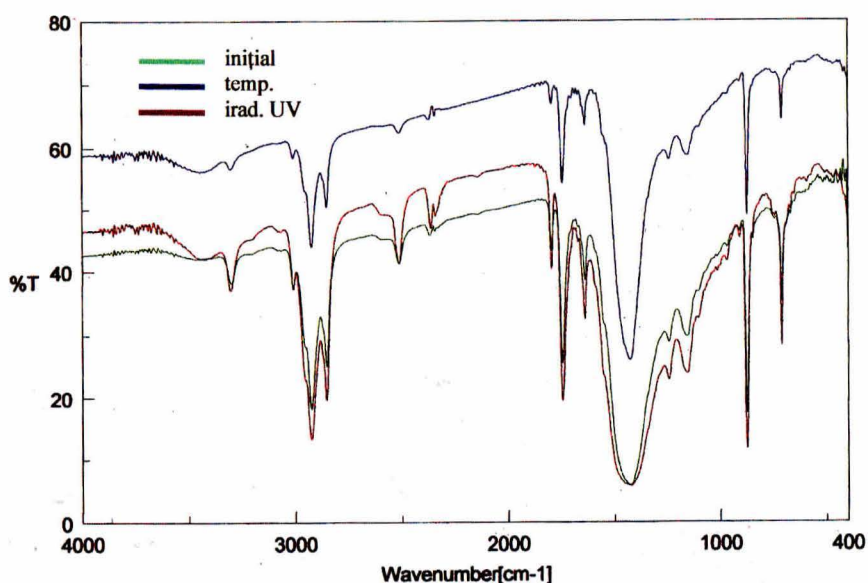


Fig. 3. Spectrul IR al mostrei Cadmiu – Orange

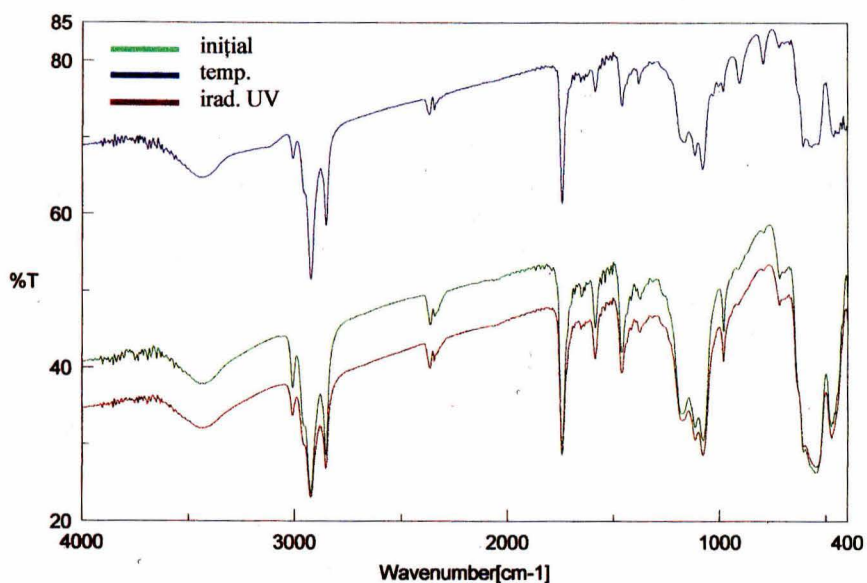


Fig. 4. Spectrul IR al mostrei Roșu Englez

diferite între componente [Fig. 2, 3, 4].

Produsul roșu Scarlet conține și el ulei de in, dar are ca schelet structural gruparea azo ( $-N=N-$ ) recunoscută în principal prin benzile de la 1574, 1528 și 997 – 951  $cm^{-1}$ , iar benzile de la 1667, 812 și 766  $cm^{-1}$  indica o structura aromatică substituită.

Mostrele roșu englez, Sienna, carmin și vermillon conțin sulfat de bariu, dovadă tripletul 1184, 1116, 1080  $cm^{-1}$ , cu mici deplasări datorită unor rapoarte diferite din compoziție.

Mostrele conținând cadmiu, lac ga-

ranța și magenta conțin un compus pe bază de sulf (banda de la 2512  $cm^{-1}$ ) și ca substrat un carbonat (bandă la 1430 ± 4  $cm^{-1}$ )

**Analiza în domeniul UV-VIS-NIR** efectuat prin reflexie difuză a evidențiat benzi provenite din spectrul uleiului de in la 280-385 nm cu unele deplasări până la 450 nm datorită altor componente și o bandă tipică de culoare la 450 – 550 nm [Fig. 5 - 9].

În domeniul NIR semnificative sunt benzile de la 870 – 890 nm ( $\nu CH$ ), 1440 -1480 nm ( $\nu OH$  din COOH) și 1920 – 1960 nm ( $\nu OH + \delta OH$  din  $-COOH$ ) [Tabelul 2].

Nr. Crt.	Proba	$\lambda$ , nm	
		UV-VIS	NIR
1.	Carmin	292; 440; 525;	- 1446; 1926;
2.	Cadmiu deschis	324; 440; 542;	870; 1480; 1960;
3.	Cadmiu oranj	324; 440; 542;	800; 1480; 1960;
4.	Lac garanța	290; 450; 560;	870; 1480 ; 1820;
5.	Magenta	290; - ; 560;	870; 1480 ; 1920;
6.	Roșu englez	288; 400; 550;	880 ; 1446 ; 1926;
7.	Roșu Scarlett	270 ; - ; 500 ;	900 ; 1450 ; 1795 ;
8.	Sienna arsă	288; 400; 508; 550;	870; 1446;
9.	Vermillon	292; 440; 525;	- ; 1446; 1926;
10.	Ulei de in	225 ; 270	-

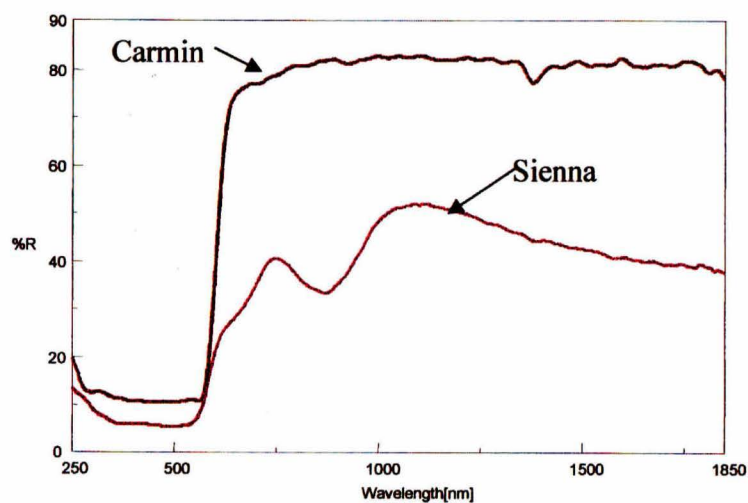


Fig. 5. Spectrul UV-VIS-NIR al mostrelor Carmin și Sienna

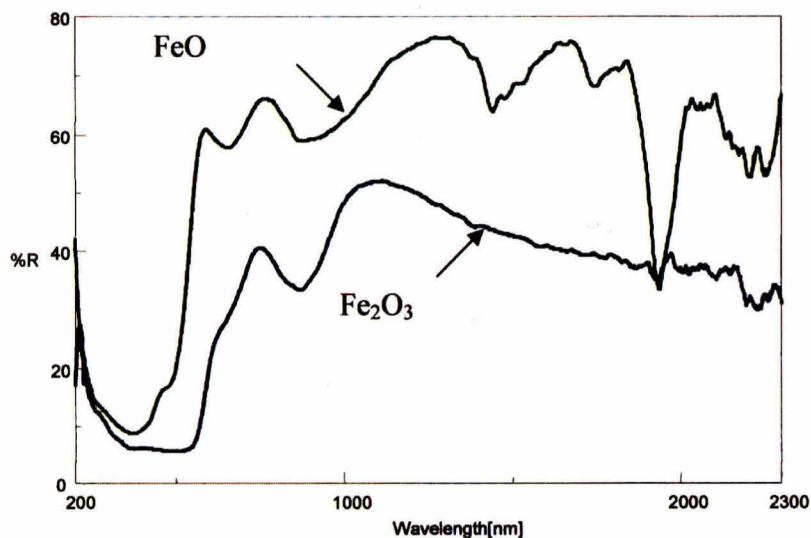


Fig. 6. Spectrul UV-VIS-NIR al mostrelor FeO și Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

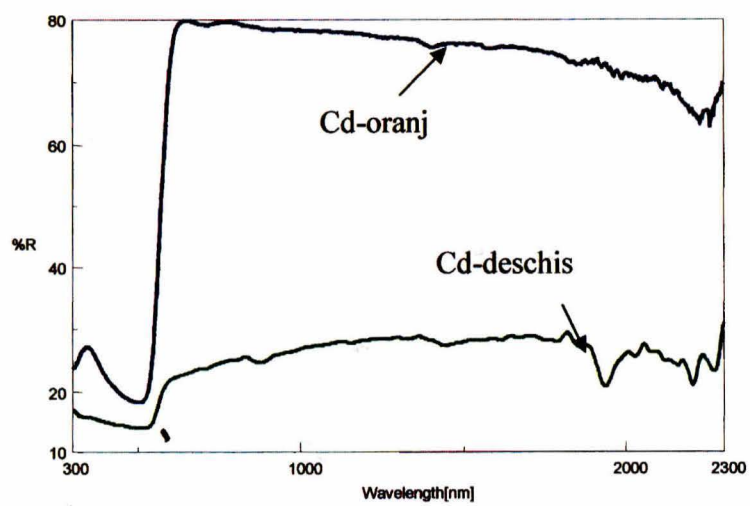


Fig. 7. Spectrul UV-VIS-NIR al mostrelor Cd deschis și Cd – oranj

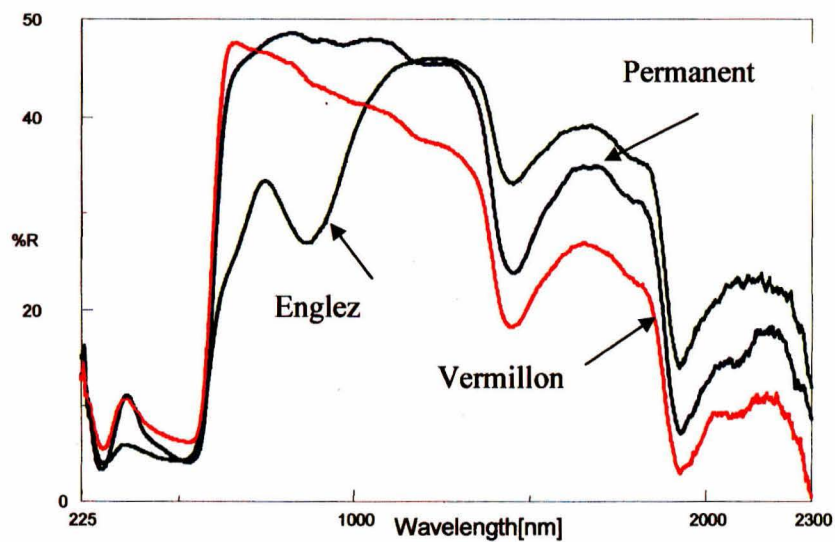


Fig. 8. Spectrul UV-VIS-NIR al mostrelor Roșu englez, Roșu permanent și Vermillon

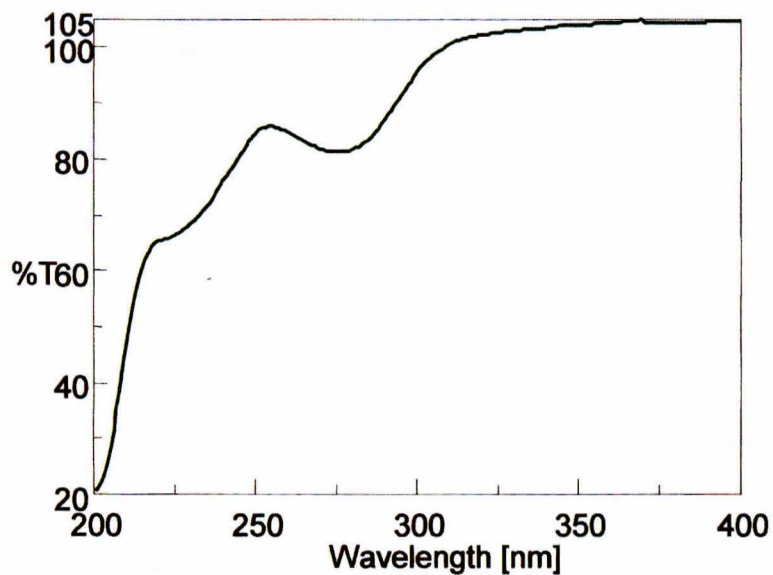


Fig. 9 Spectrul UV-VIS-NIR al probei de ulei de in

Caracteristicile cromatice ale probelor determinate prin metoda CIE – Lab (1976, Germania) cu ajutorul softului specific, sunt prezentate în Tabelul 3.

Tabel 3. Caracteristici cromatice ale probelor

Nr. crt.	Proba	L*	a*	b*	C*	H°
1	Carmin	39,86	28,55	18,65	34,13	33,53
2	Cadmium deschis	48,84	9,63	6,84	11,77	35,38
3	Cadmium oranj	65,00	20,42	67,18	71,48	70,03
4	Lac garanța	28,99	16,09	3,12	16,39	10,99
5	Magenta	28,91	16,00	3,10	16,42	11,04
7	Roșu englez	36,67	27,42	19,37	33,57	35,24
8	Roșu Scarlet	40,08	43,54	20,43	48,09	25,14
9	Sienna arsă	36,47	26,40	19,21	34,50	35,00
10	Vermillon	44,39	41,05	21,34	46,27	27,46

S-au determinat luminozitatea ( $L^*$ ), parametrii cromatici de pe axa roșu – verde ( $a^*$ ) și axa galben – albastru ( $b^*$ ), indicele cromatic ( $C^*$ ) și unghiul de nuanță ( $H^\circ$ ). Culoarea apare datorită absorbției selective a unor radiații din domeniul vizibil, a unor procese complexe care au loc în învelișul electronic al ionilor minerali, drept cromofori fiind de cele mai multe ori ioni tranziționali cu nivele incomplete ( $3d$  și/sau  $4f$ ). Între cromofori amintim  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{3+}$ .

### 3.2. Caracterizarea mostrelor degradate

Toate mostrele au fost supuse unui test de îmbătrânire accelerată la temperatura de  $50^\circ C$ , timp de 5 ore și la radiație UV, timp de 2 ore (do-

meniul 290-400 nm).

Așa cum reiese din datele obținute în aceste condiții de degradare, în spectrele FT-IR nu au apărut modificări structurale semnificative.

Unele modificări apar datorită reticulării uleiului de in în prezența aerului și a radiației UV fără schimbarea structurii.

Filmul de ulei reticulat are rol de protector al stratului pictural.

### 3.3 Caracterizarea mostrelor recoltate de la Sfintele Mănăstiri

Pe baza datelor acumulate s-au identificat pigmenții recoltați de la Sfintele Mănăstiri Popăuți, Bălinești și Sucevița înainte și după curățarea cu laser [Tabelul 4].

Spectrele acestor pigmenți nu prezintă

Tabelul 4. Identificarea pigmenților din unele mostre analizate

Nr. crt.	Mostră	Identificare IR/ UV-VIS-NIR	Culoare				Suport
			L*	a*	b*	C*	
1	Galbenă	Derivat de Cr + FeO	77,6	0,7	5,5	6,0	CaCO <sub>3</sub>
2	Bleu	Albastru Prusia	75,0	0,8	-2,4	2,7	CaCO <sub>3</sub>
3	Verde	Pământ natural + derivat Cr	79,4	-1,6	1,9	3,8	CaCO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>
4	Roșie	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,5	27,8	9,4	30,4	CaCO <sub>3</sub>

modificări spectrale esențiale după curățare cu laser, ci numai unele asocieri datorită uleiului de in. Valoarea mare a luminozității primelor trei mostre indică prezența în cantitate relativ mare a suportului identificat în IR.

Din toate datele spectrale s-a dedus că prin curățarea cu laser nu a fost afectat stratul pictural și a nu a fost denaturată culoarea inițială.

#### 4. CONCLUZII

S-au studiat prin tehnici spectrale mostre de pigmenți, supuse îmbătrânirii accelerate la temperatura de 50°C și radiație UV, în scopul identificării unor modificări structurale care ar putea fi induse în aceste condiții, similare celor care se produc în procesul curățării cu laser.

S-a studiat detaliat structura mostrelor prin tehnici spectrale de absorbție în domeniile infraroșu (MID și NIR) și ultraviolet – vizibil

(UV-VIS) și s-au identificat natura anorganică și organică a pigmentului, a suportului ( $\text{CaCO}_3$  și  $\text{BaSO}_4$ ) și a uleiului siccativ.

Supuse degradării accelerate, nu s-au evidențiat modificări structurale esențiale, ci numai asocieri cu participarea grupelor – OH din oxizii metalici și din uleiul de in. Curățarea cu laser nu afectează caracteristicile structurale și cromatice ale pigmenților recoltați din Sfintele Mănăstiri<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Pentru niciuna dintre cele două categorii de probe, autorii nu menționează exact obiectivul de la care provin, zona din care a fost recoltată proba, contextul/împrejurările în care a fost recoltată. Prima categorie de probe analizate provine de la o pictură în ulei, nementionată ca atare de autori (autor, titlu, proveniență). La concluziile pentru partea a doua nu se menționează dacă, în cazul bisericilor Bălinești Sf. Nicolae Popăuți și Sucevița, este vorba despre probe din stratul original sau din repictări. Prezența uleiului de in indică repictările, întrucât pictura originală este realizată în tehnica a fresco (Nota Redacției).

#### BIBLIOGRAFIE

- Balaban A.T., Banciu M., Pogany I., *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Științifică Enciclopedică, București, 1983  
- Avram M., Mateescu G.D., *Spectroscopia în IR. Aplicații în chimia organică*, Ed. Tehnică, București, 1966

- Cordoș E., Manoliu C., *Spectroscopia de absorbție atomică și fluorescență atomică*, Ed. Academiei, București, 1984;  
- Nenițescu C.D., *Tratat elementar de chimie organică*, vol. I, Ed. VII, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1973, p. 817.