

Cercetări ICPE-CA pentru protejarea patrimoniului cultural

Evaluarea comportării termice a materialelor și produselor s-a dezvoltat începând cu anul 2005, ca urmare a unei dotări cu aparate de analiză termică performante (aparat de analiză termică simultană, analiză termogravimetrică (TG) + analiză termică diferențială (DTA) sau analiză diferențială dinamică (DSC) cuplat cu spectrometru FTIR; aparat DSC de înaltă sensibilitate; dilatometru (DIL), printr-un Contract din Programul „Cercetări de Excelență – Modul IV – Dezvoltarea infrastructurii pentru evaluarea și cercetarea conformității”. A fost creat „Laboratorul de evaluare a comportării termice a produselor și materialelor solide prin analiză termică” (LECTPMAT), acreditat RENAR începând cu anul 2005, dotat ulterior cu un analizor mecanic dinamic (DMA).

■ Dr. chimist Petru Budruga

Contracte naționale de cercetare și comenzi ale producătorilor de materiale și produse au oferit posibilitatea LECTPMAT de a caracteriza termic: compuși și materii anorganice (combinații complexe cu potențiale aplicații în farmaceutică, sticle, materiale ceramice); polimeri și materiale polimerice compozite (mase plastice, cauciucuri, rășini epoxidice); sorturi de collagen; materiale ce fac parte din obiecte de patrimoniu (pergamente, piei tăbăcite vegetale, lemn, pigmenți). Pentru fiecare compus sau material s-au determinat parametrii termici caracteristici proceselor fizice (topire, cristalizare, traziția vitroasă) și parametrii proceselor de descompunere și/sau oxidare ce au loc la încălzirea progresivă. Rezultatele obținute prin analize termice au fost corelate cu cele obținute prin alte analize fizico-chimice (analiza elementală, spectrometrie IR, difracție de raze X, microscopie electronică etc.). Prin aceste determinări, se evaluează direct temperatura maximă de stabilitate termică a materialului investigat, care este un parametru important în proiectarea instalațiilor ce conțin componente fabricate din acesta, și gradul de deteriorare a unor produse, incluzând obiecte de patrimoniu. Termograma fiind o amprentă a compusului sau materialului investigat, analiza termică a fost utilizată

și pentru controlul calității materialelor și autentificării obiectelor de patrimoniu.

În sprijinul patrimoniului național

Printre problemele muzeografilor, colecționarilor de artă și anticarilor menționăm: identificarea obiectului cultural sau istoric (autor, perioada de manufacturare a obiectului, eventualele recondiționări etc), distincția dintre un obiect de patrimoniu autentic și unul fals, punerea în evidență a factorilor de mediu ce pot afecta obiectele de patrimoniu, găsirea metodelor adecvate

de conservare și de restaurare a acestora.

Analiza materialelor constitutive ale obiectelor de patrimoniu ridică următoarele două probleme majore: mărimea probei analizate și heterogenitatea materialului. Metodele neinvazive de investigare a obiectelor de patrimoniu (metode microscopice, metode spectroscopice) dau informații importante despre obiectul de patrimoniu, dar insuficiente pentru autentificarea și evaluarea stării sale de deteriorare. Dezvoltarea tehnicilor analitice fizico-chimice a făcut posibilă investigarea unor microprobe de material (câteva mg) ce pot fi extrase din obiectul de patrimoniu. Dintre aceste tehnici microinvazive, în LECTPMAT au fost utilizate metodele de analiză termică.

Au fost investigate pergamente și piei ce fac parte din următoarele tipuri de obiecte de patrimoniu: documente medievale, coperti de cărți vechi, obiecte de îmbrăcăminte (haine, curele), genți, tapiserii. Pe baza rezultatelor obținute prin analiza termică a unui număr mare (de ordinul sutelor) de pergamente și piei noi și vechi, s-au elaborat trei metode de disticție a obiectelor de patrimoniu autentice (confectionate din piele) de cele falsificate. De asemenea, pentru astfel de obiecte, s-a determinat gradul de deteriorare, efectul tratamentelor de conservare specifice și impactul factorilor de mediu (temperatură, umiditate, noxe chimice). Rezultatele obținute prin analize termice au fost corelate cu cele obținute prin alte analize fizico-chimice (analiza elementală, spectrometrie IR, difracție de raze X, microscopie electronică etc.).

Procedurile de investigare a pergamentelor și pieilor prin metode de analiză termică fac obiectul a două brevete naționale de invenție.

Importanța caracterizării materialelor

Progresul industrial impune realizarea unor materiale noi ce prezintă proprietăți mecanice, fizice și chimice care să corespundă cu condițiile de utilizare a produsului din care sunt parte constituenți. Ca urmare, s-a dezvoltat știința materialelor care, din punct de vedere ingineresc, are ca obiect studiul raportului dintre compoziția chimică, structura și proprietățile materialelor. În sens mai larg, pe lângă acest obiectiv, știința materialelor are ca scop și caracterizarea materialelor care fac parte din produsele existente, cum ar fi: materiale polimerice electroizolante și metale și aliaje constitutive ale echipamentelor în funcțiune; materiale ce fac parte din obiecte de patrimoniu istoric și/sau cultural (pergamente, piei, lemn, hârtie, materiale metalice etc.). Caracterizarea fizico-chimică a acestor materiale se efectuează pentru evaluarea stării lor de degradare și pentru elaborarea procedurilor adecvate de conservare și/sau recondiționare. Caracterizarea unui material sau produs include și evaluarea comportării acestuia în diferite condiții de mediu (temperatură, umiditate, atmosferă oxidantă, poluanți chimici, radiații UV, radiații ionizante etc.).

Pentru realizarea acestor obiective, în cadrul unor Proiecte Naționale (CERES, RELANSIN, CEEX, PN II) s-a colaborat cu INCNTP-ICPI Institutul de Cercetări Piele și Încălțăminte – București, muzee (Muzeul de Istorie al Municipiului București, Muzeul Militar Central – București, Muzeul de Istorie a României – București, Muzeul Satului „Dimitrie Gusti” – București, Muzeul Moldovei – Iași, Muzeul Bucovinei – Suceava), Departamentul de Chimie IMF al Universității din Torino – Italia, DWI-RWTH – Aachen-Germania, Centrul Ivan Ducev de Studii Slavo-Bizantine – Sofia – Bulgaria, Universitatea Sishuan – R. P. Chineză, Institutul de Științe Naturale și Tehnologie – Academia de Arte – Viena – Austria.

În colaborare cu Facultatea de Chimie – Universitatea București s-au investigat prin metode de analiză termică (TG și DSC) probe de lemn de tei vechi (secolele XV – XVIII) extrase din obiecte bisericesti ce aparțin Mănăstirii Stelea din Târgoviște. Pe baza rezultatelor obținute a fost sugerată o procedură de distincție dintre o probă de lemn vechi și una recentă. Aceste studii vor continua în colaborare cu Muzeul Satului „Dimitrie Gusti” – București.

Proceduri originale de predicție a duratei de viață a materialelor

Utilizarea materialelor polimerice, inclusiv materialele polimerice electroizolante, impune determinarea duratei lor de viață termică, care, conform standardul în vigoare (CEI-216), implică îmbătrâniri termice accelerate. Planificarea acestor experimente pentru un material polimeric s-a efectuat prin analiza termică neizotermă a acestuia, ținând seama de valoarea temperaturii la care are loc prima transformare fizică sau chimică pusă în evidență în termogramă. Metoda standardizată implică 10 – 12 luni de experimentări și de aceea s-a pus problema elaborării unor metode mai rapide de predicție a duratei de viață termică.

Această problemă a fost rezolvată prin analiza cinetică a detegradării termice și/sau termo-oxidative a materialelor polimerice. În acest scop, au fost abordate și rezolvate unele probleme neclare și/sau controversate ale cineticii neizoterme, legate de: metodele izoconversionale de evaluare a energiei de activare; efectul de compensare în cinetica neizotermă; determinarea mecanismului proceselor heterogene complexe și a parametrilor cinetici neizotermi corespunzători.

Echipa LECTPMAT, de la stanga la dreapta dr.chimist Andrei Cucos, dr.chimist Petru Budrugaec, dr.chimist Carmen Ștefănescu



Aceste studii fundamentale au stat la baza elaborării și verificării a două proceduri originale de predicție rapidă a duratei de viață termică a materialelor polimerice prin metode de analiză termică. Prin aplicarea acestor proceduri, se scurtează durata experimentărilor necesare predicției duratei de viață termică de la 10 – 12 luni, la 3 – 4 luni.

Metodele de analiză termică au fost utilizate și pentru investigarea efectelor presiunii oxigenului, a radiațiilor ionizante și a iradierii cu fluxuri de electroni asupra stabilității termice și oxidative a materialelor polimerice electroizolante. Aceste studii au fost utile pentru evaluarea stabilității materialelor polimerice electroizolante ce fac parte din echipamentele din Centrala Nuclearo-Electrică de la Cernavodă.

La investigarea materialelor anorganice și polimerice s-a colaborat cu următoarele universități și institute de cercetări: Universitatea București, Universitatea Politehnica – București, Universitatea de Vest – Timișoara, Universitatea Politehnică – Timișoara, Universitatea Dunărea de Jos – Galați, Institutul de Chimie-Fizică „Ilie Murgulescu” – București, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” – Iași.

Vizibilitatea activității LECTPMAT

Vizibilitatea națională și internațională a activității LECTPMAT s-a manifestat prin publicarea rezultatelor obținute în reviste științifice cotate ISI (Revue Roumaine de Chimie, Revista de Chimie – București, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Thermochemica Acta, Polymer Degradation and Stability, Journal of Applied Polymer

Science, Polymer Bulletin, Journal of Cultural Heritage), precum și prin comunicări prezentate la conferințe și simpozioane naționale și internaționale (Physical Chemistry Conference with International Participation – ROMPHYSICHEM, International Conference on Advances Materials and Systems (ICAMS), Simpozionul anual de comunicări științifice a „Comisiei de Analiză Termică și Calorimetrie al Academiei Române- Eugen Segal”, International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC), European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC), Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC), Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, European Conference „SAUVEUR” Safeguarded Cultural Heritage, International Seminar and Workshop „Conservation and Restoration of Parchments, Non-destructive and Microanalytical Techniques in Art and Cultural Heritage, Matter and Materials in/for Heritage Conservation, Chemistry for Cultural Heritage, European Chemistry Congress, International Leather Engineering Congress (IAFLI), Conferința Națională de Conservare-Restaurare „Doina Darvaș”, PRIMUM NON NOCERE” - Restaurarea patrimoniului față în față cu „vârstele” acestuia). Laboratorul LECTPMAT din ICPE-CA, împreună cu Academia Română, organizează anual Simpozionul de comunicări științifice a „Comisiei de Analiză Termică și Calorimetrie al Academiei Române- Eugen Segal”. De asemenea, LECTPMAT este co-organizator la al 12-th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC) ce va avea loc la Brașov în anul 2018.