

ACADEMIA ROMÂNĂ

**ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI
ROMÂNE**

Institutul de Chimie Fizică - Ilie Murgulescu

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**MICROEMULSII ȘI MATERIALE HIBRIDE
PENTRU CURĂȚAREA ȘI PROTECȚIA
ARTEFACTELOR DIN CUPRU CU POTENȚIALE
APLICAȚII ÎN CONSERVARE ȘI RESTAURARE**

Conducător de doctorat,
CS. I DR. DAN-FLORIN ANGHEL

Studentă-doctorandă,
IOAN MIHAELA

ANUL 2025

CUPRINS

Listă de abrevieri	5
 CAPITOLUL I. CONSIDERAȚII TEORETICE	 9
1.1. Motivația tezei de doctorat	9
1.2. Stadiul actual al cunoașterii	13
1.2.1. Cuprul primul metal folosit de omenire, avantaje și dezavantaje	13
1.2.1.1. Aliajele cuprului	14
1.2.1.2. Coroziunea cuprului și mecanismele ei	15
1.2.2. Microemulsii, micle și material hibride	16
1.2.2.1. Microemulsii și micle	16
1.2.2.2. Materiale hibride	21
 CAPITOLUL II. MATERIALE, APARATURĂ ȘI METODE DE LUCRU	 26
2.1. Materiale	26
2.2. Aparatură	27
2.2.1. Difuzia dinamică a luminii (DLS)	27
2.2.2. Unghiul de contact (UC)	27
2.2.3. Microscopia electronică cu scanare (SEM)	27
2.2.4. Spectrometria de dispersie a energiei cu raze X (EDX)	28
2.2.5. Spectrometria UV-Vis și de reflexie	28
2.2.6. Voltametria cu baleiaj linear (LSV)	28
2.2.7. Evaluarea calitativă a activității antifungice	29
2.2.8. Analiza statistică	29
2.2.9. Difracția razelor X (XRD)	29
2.2.10. Analiza luciului (Gloss analysis)	29
2.2.11. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)	30
2.2.12. Microscopia de forță atomică (AFM)	30
2.2.13. Conductivitatea electrică	30
2.2.14. Baie cu ultrasunete	30
2.3. Metode de lucru	31
2.3.1. Prepararea microemulsiilor	31

2.3.2. Prepararea, depunerea și curățarea murdăriei	34
2.3.3. Analiza culorii	35
2.3.4. Evaluarea activității antifungice	36
2.3.5. Sinteza nanoparticulelor de ZnO (NPZnO)	37
2.3.6. Sinteza acoperirilor nanocompozite	37
2.3.7. Protecția anticorozivă a plăcuțelor de cupru	38
CAPITOLUL III. CONTRIBUȚII ORIGINALE	40
3.1. Nanosisteme noi (micele și microemulsii) cu uleiuri esențiale pentru curățarea și protecția ecologică a artefactelor din cupru	40
3.1.1. Motivație	40
3.1.2. Scop și obiective	41
3.1.2.1. Obținerea de noi nanosisteme (micele și microemulsii)	41
3.1.2.1.1. Diagrama de fază a sistemului pseudo-ternar apă- <i>p</i> -xilen-P84-TPGS	41
3.1.2.1.2. Nanosisteme cu uleiuri esențiale (UE) încapsulate/solubilizate	44
3.1.2.2. Caracterizarea nanosistemelor prin DLS și electroforeză	45
3.1.2.3. Aplicațiile nanosistemelor la curățarea și protecția artefactelor din cupru	48
3.1.2.3.1. Curățarea artefactelor din cupru	48
3.1.2.3.1.1. Observarea vizuală a eficienței de curățare	48
3.1.2.3.1.2. Observarea eficienței de curățare prin SEM	50
3.1.2.3.1.3. Evaluarea cantitativă a curățării prin EDX	52
3.1.2.3.1.4. Evaluarea cantitativă a curățării prin analiza parametrilor colorimetrici	53
3.1.2.3.1.5. Modificarea hidrofobiei suprafeței	57
3.1.2.3.2. Protecția anticorozivă a artefactelor din cupru	60
3.1.2.3.2.1. Parametrii procesului de coroziune	62
3.1.2.3.2.2. Variația vitezei de coroziune	67
3.1.2.3.3. Protecția antifungică a artefactelor din cupru	68
3.1.2.3.3.1. Inhibarea dezvoltării hifelor fungice	69
3.2. Materiale hibride cu nanoparticule de ZnO și acoperiri de silice folosite ca protecții ecologice anticorozive pentru artefactele metalice din cupru	73
3.2.1. Introducere în temă	73
3.2.2. Scop și obiective	74

3.2.2.1. Prepararea și caracterizarea nanoparticulelor de ZnO (NPZnO) pentru acoperiri hibride	75
3.2.2.2. Prepararea acoperirilor hibride pe bază de silice și Inralac	76
3.2.2.3. Caracterizarea filmelor de acoperire nanocompozite	77
3.2.2.3.1. Observații vizuale	77
3.2.2.3.2. Reflexia difuză	79
3.2.2.3.3. Parametrii colorimetrici	82
3.2.2.3.4. Parametrii de luciu	85
3.2.2.3.5. Caracterizarea filmelor nanocompozite prin FTIR	88
3.2.2.3.6. Morfologia și compoziția chimică a filmelor hibride	90
3.2.2.3.6.1. Rezultate SEM și EDX	90
3.2.2.3.6.2. Rezultate AFM	94
3.2.2.3.7. Aderența filmelor de protecție	97
3.2.2.3.8. Hidrofobia materialelor hibride de acoperire	99
3.2.2.4. Proprietățile anticorozive ale filmelor de acoperire	102
CAPITOLUL IV. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE	109
4.1. Concluzii	109
4.2. Contribuții originale	114
4.3. Perspective de viitor	118
DISEMINAREA REZULTATELOR	119
BIBLIOGRAFIE	121
Anexe	138

Cuvinte cheie:

Restaurare, conservare, metal, ecologic, anticoroziv, antifungic, curățare, soluții micelare, microemulsii, uleiuri esențiale de cimbru și frunză de scorțișoară, *p*-xilen, acoperiri de protecție, Inralac, silice, nanoparticule de oxid de zinc, benzotriazol.

CAPITOLUL I. CONSIDERAȚII TEORETICE

Restaurarea bunurilor de patrimoniu este un proces delicat care, în mod ideal, trebuie să protejeze artefactele, mediul înconjurător și restauratori. Din nefericire majoritatea proceselor de restaurare utilizează substanțe ce pun în pericol mediul sau sănătatea specialistului [9]. Analiza produselor chimice a evidențiat riscurile asociate cu solvenții organici (toluen și *p*-xilen), inclusiv posibile mutații genetice, toxicitatea letală și impactul asupra mediului acvatic, recomandându-se înlocuirea lor cu materiale mai sigure și mai puțin toxice.

Motivația tezei mele de doctorat rezidă în explorarea restaurării prin metode ecologice și netoxice, menite să înlocuiască tratamentele standard. Deoarece sistemele coloidale și-au demonstrat în timp compatibilitatea și aplicabilitatea în muzeistică [7], am decis să le utilizez pentru a crea noi tratamente aplicabile în etapele de curățare, restaurare și conservare curativă a cuprului.

Pornind de la aceste considerente, prezenta teză de doctorat intitulată „*Microemulsii și materiale hibride pentru curățarea și protecția artefactelor din cupru cu potențiale aplicații în conservare și restaurare*” propune materiale inovatoare, superioare celor existente, pentru restaurarea bunurilor de patrimoniu din cupru. Scopul principal al studiului este eliminarea solvenților organici periculoși utilizați în momentul de față în tratamentele de restaurare.

În etapa de curățare, am studiat nanosisteme noi (soluții micelare și microemulsii) ce au la bază surfactanți neionici netoxici (TPGS și Pluronic P84). Ele conțin o cantitate mică de *p*-xilen și/sau uleiuri esențiale de cimbru și frunză de scorțișoară cu proprietăți anticorozive și antifungice.

Pentru conservarea curativă, am testat materiale hibride pe bază de silice cu agenți anticorozivi (NPZnO și/sau BTA) comparându-le cu Incralac, acoperirea standard de protecție pe bază de Paraloid B44 și BTA utilizată în prezent [12].

Teza doctorală cuprinde o parte teoretică și una originală. Partea teoretică (Capitolul I) este o introducere amplă în studiul restaurării, coroziunii cuprului, microemulsiilor și materialelor hibride. Capitolul II include date privind materialele, aparatura și tehnicile de lucru folosite (DLS, SEM, EDX, LSV, AFM, etc.). Capitolul III conține rezultatele originale pe care le-am obținut folosind noile nanosisteme (micele și microemulsii) cu uleiuri esențiale pentru curățarea ecologică, restaurarea și protecția anticorozivă a artefactelor din cupru cu acoperiri hibride din ZnO și nanoparticule de silice.

Capitolul IV este dedicat concluziilor și contribuțiilor personale ce au fost publicate în articole de specialitate.

CAPITOLUL III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

3.1. Nanosisteme noi (micele și microemulsii) cu uleiuri esențiale pentru curățarea și protecția ecologică a artefactelor din cupru

În concordanță cu obiectivul acestei teze am dezvoltat metode noi de curățare și protecție pentru bunurile de patrimoniu, care să fie mai ecologice și să prezinte o toxicitate redusă [51]. În acest studiu am urmărit reducerea cantității de *p*-xilen, substanță de referință utilizată în muzeologie pentru îndepărtarea depunerilor uleioase de pe suprafețele metalice. În cazul soluțiilor micelare create, am eliminat în totalitate această hidrocarbură aromatică, extrem de periculoasă pentru om și mediul înconjurător.

3.1.2.1.2. Nanosisteme cu uleiuri esențiale (UE) încapsulate/solubilizate

Cele 5 probe constau în 3 microemulsii (**M**, **C3** și **C4**) și două soluții micelare (**C1** și **C2**). Toate au la bază un amestec de apă și etanol ($\sim 85\% \pm 2\%$) în raport de 1:1,25, un amestec de surfactanți neionici P84-TPGS ($\sim 11\text{-}12\%$) în raport molar de 1:1,2, la care s-a adăugat aproximativ 4,5% *p*-xilen și/sau $\sim 1\%$ ulei esențial de cimbru (**UEC**) sau ulei esențial de frunză de scorțișoară (**UES**).

Am ales aceste probe pentru a putea studia caracteristicile individuale ale *p*-xilenului (**Xi**) și ale uleiurilor esențiale de cimbru și frunze de scorțișoară (**UEC**) și (**UES**), precum și efectele sinergice care pot apărea atunci când sunt împreună în microemulsii (**C3** și **C4**).

Toate nanosistemele utilizate sunt transparente și protejază anticoroziv foarte bine cuprul netratat sau de cât o face acoperirea standard cu Incralac. În plus, atât soluțiile micelare cât și microemulsiile ce conțin uleiuri esențiale prezintă o bună inhibare fungică împotriva mucegaiului negru (*Aspergillus niger*).

3.1.2.3. Aplicațiile nanosistemelor la curățarea și protecția artefactelor din cupru

În ceea ce privește îndepărtarea celor două tipuri de depunere studiate, respectiv **MAF** (murdăria artificială asemănătoare funinginei) și **MAU** (murdărie artificială uleioasă) am obținut rezultate diferite cu nanosistemele testate.

În cazul **MAF** cele mai bune rezultate de curățare le-au avut proba **M** ($56,53 \pm 1,67$) și nanosistemele ce conțin **UEC** [**C1** ($59,54 \pm 1,68$) și **C3** ($55,06 \pm 4,21$)], toate prezentând parametri colorimetrici mai mari de 50. Aceste valori dovedesc îndepărtarea eficientă a particulelor de cărbune de pe suprafața mostrelor de cupru. De asemenea, am obținut parametri colorimetrici optimi și pentru microemulsia cu **UES**, **C4** ($47,75 \pm 1,52$). Aceste efecte sunt susținute și de analizele SEM și EDX.

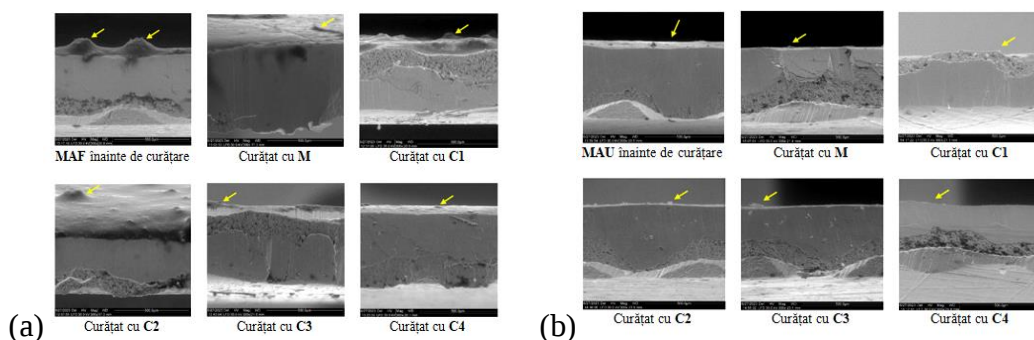


Figura 3.4. (a) Imagini SEM înainte și după curățarea probelor de cupru cu depuneri de murdărie artificială asemănătoare funinginei (**MAF**) (b) Imagini SEM înainte și după curățarea probelor de cupru acoperite cu murdărie artificială uleioasă (**MAU**). Săgețile galbene indică murdăria reziduală. Compoziția probelor este: **M** – μ E simplă, **C1** – soluție micelară cu **UEC**, **C2** – soluție micelară cu **UES**, **C3** – μ E cu **UEC**, **C4** – μ E cu **UES**.

Aceste rezultate îmi permit să afirm că lipsa *p*-xilenului în probele cu ulei esențial de cimbru duce la o eficiență sporită de curățare, lucru total opus în cazul uleiului esențial de frunză de scorțișoară. În cazul microemulsiei **C4** se creează un synergism între *p*-xilen și **UES** care crește puterea de îndepărtare a **MAF**.

Pentru **MAU** care nu conține carbon, valorile modificărilor cromatice ideale se situează sub 5, lucru respectat de toate probele testate, cu mențiunea că valorile mai ridicate ale nanosistemelor ce conțin **UES** se datorează culorii roșiatice naturale a uleiului esențial de frunză de scorțișoară.

Analizele SEM și EDX susțin faptul că toate nanosistemele îndepărtează eficient **MAU**. În acest caz însă cele mai bune rezultate le-am obținut în urma curățării suprafeței cu microemulsia cu **UES**, lucru ce dovedește încă o dată synergismul dintre *p*-xilen și **UES**.

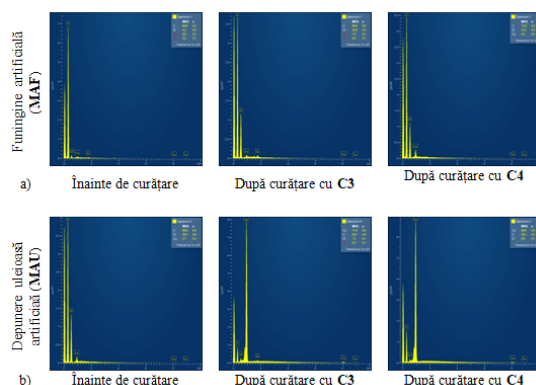


Figura 3.5. Imagini EDX ale cupoanelor de **Cu** acoperite cu murdărie artificială asemănătoare cu funinginea (**MAF**) (a) și cu murdărie artificială uleioasă (**MAU**) (b), înainte și după curățarea cu microemulsii ce conțin UE de cimbru (**C3**) și UE din frunză de scorțișoară (**C4**).

3.1.2.3.1.5. Modificarea hidrofobiei suprafeței

În urma analizei măsurătorilor de unghi de contact (UC), am remarcat faptul că toate nanosistemele obținute în teză scad hidrofobia suprafeței cuprului. Această modificare poate fi explicată prin adsorbția pe suprafața metalului a moleculelor din compoziția uleiurilor esențiale sau a lanțurilor polimerice specifice surfactanților utilizați.

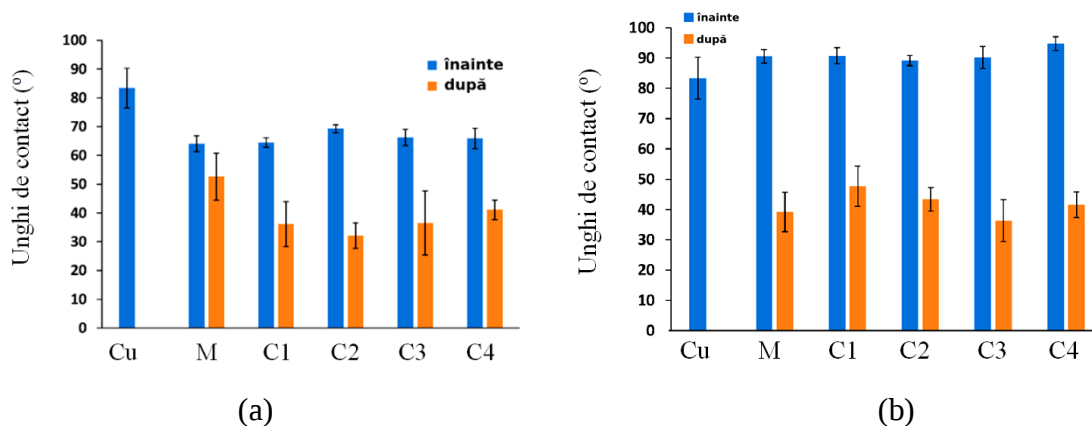


Figura 3.6. Unghiurile de contact ale apei pe plăcile de cupru acoperite cu murdărie artificială **MAF** (a) și **MAU** (b) înainte și după curățare. Acronimii din abscisa figurilor au următoarea semnificație: **Cu** – Cupru curat (neacoperit), **M** – μ E simplă, **C1** – Micele cu **UEC**, **C2** – Micele cu **UES**, **C3** – μ E cu **UEC**, **C4** – μ E cu **UES**. Barele de eroare sunt puse pe valorile medii ale unghiurilor de contact.

3.1.2.3.2. Protecția anticorozivă a artefactelor din cupru

În urma analizei vitezei de coroziune observăm o reducere semnificativă a acesteia față de cuprul netratat ($0,209 \pm 0,016$ mm/an) sau de acoperirea cu Inctalac ($0,055 \pm 0,007$ mm/an), materialul de referință. Cea mai bună protecție anticorozivă o prezintă soluțiile micelare ce conțin uleiuri esențiale **C2** (SM UES- $0,011 \pm 0,007$ mm/an) și **C1** (SM UEC- $0,012 \pm 0,003$ mm/an), cu valori de 19 ori mai mici decât a cuprului netratat și de 2,5 mai mici decât a probei **M** (μ E simplă- $0,031 \pm 0,019$ mm/an). Microemulsiile cu uleiuri esențiale prezintă și ele valori mai scăzute decât microemulsia simplă, respectiv $0,015 \pm 0,008$ mm/an pentru **C4** (μ E UEC) și $0,023 \pm 0,009$ mm/an pentru **C3** (μ E UES).

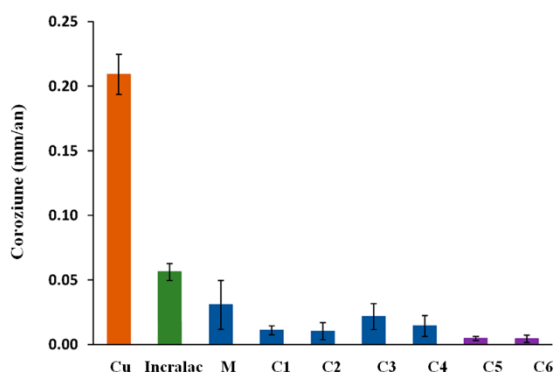


Figura 3.11. Viteza de coroziune pentru cupru netratat (**Cu**) și tratat cu Inctalac, cu nanosisteme [**M** - μ E simplă, **C1** – SM cu UEC, **C2** - SM cu UES, **C3** - μ E cu UEC, **C4** - μ E cu UES] și cu uleiuri esențiale pure (**C5** și **C6**).

Comparativ uleiurile esențiale pure (probele **C5-UEC** și **C6-UES**) aplicate pe suprafața plăcuțelor de cupru duc la obținerea unei viteze de coroziune sub $0,005$ mm/an, cel mai bun rezultat fiind observat în cazul uleiului esențial de frunză de scorțișoară (**C6**), cu o valoare de $0,0043 \pm 0,0029$ mm/an. Totuși utilizarea uleiurilor esențiale pure nu este recomandată datorită volatilității lor ridicate și efectului efemer pe care îl produc.

3.1.2.3.3. Protecția antifungică a artefactelor din cupru

În cazul protecției antifungice împotriva mucegaiului negru *Aspergillus niger*, cele mai bune rezultate le are soluția micelară cu UEC (**C1**) cu o concentrație minimă inhibatorie (**CMI**) de $13,3$ mg/mL, urmată de celelalte 3 nanosisteme cu uleiuri esențiale (**C2**, **C3**, **C4**) care au **CMI** de $26,8$ mg/mL. Microemulsia simplă (**M**) sau soluția micelară pură (**M0**) nu prezintă protecție antifungică împotriva *Aspergillus niger*.

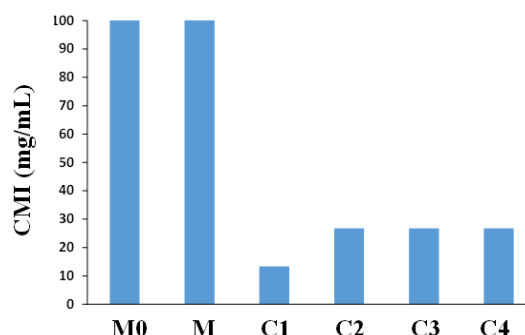


Figura 3.12. Valorile CMI ale nanosistemelor testate împotriva *Aspegillus niger*. Compoziția probelor este următoarea: **M0** - SM P84-TPGS, **M** - μ E pură, **C1** -SM cu UEC, **C2** -SM cu UES, **C3** - μ E cu UEC și **C4** - μ E cu UES.

Concluzii la Capitolul 3.1.

În acest capitol am dovedit că toate nanosistemele studiate prezintă capacitate similară în ceea ce privește îndepărtarea eficientă a depunerilor uleioase. În urma rezultatelor recomand totuși UEC pentru îndepărtarea depunerilor de funingine și uleiul esențial de frunză de scorțișoară pentru depunerile uleioase, fără cărbune.

În plus nanosistemele cu UE în special soluțiile micelare au avut o performanță superioară în ceea ce privește reducerea vitezei de coroziune, cel mai bun rezultat obținându-se cu **C2** (SM aditivată cu UES), urmată de **C1** (SM aditivată cu UEC).

De asemenea, capacitatea de inhibare fungică a fost superioară în cazul probei **C1** (SM cu UEC), urmată de celelalte nanosisteme cu UE.

Prin testele efectuate cu nanosistemele studiate în teză am urmărit să determin dacă folosirea *p*-xilenului în muzeistică este absolut necesară. Rezultatele obținute dovedesc că pentru cupru el poate fi eliminat, tratamentele de curățare și restaurare fiind netoxice și ecologice.

În urma rezultatelor obținute pot afirma că toate nanosistemele elaborate în teză sunt eficiente și pot fi utilizate în funcție de cerințele fiecărui obiect tratat.

În aproape toate tipurile de depuneri uleioase recomand eliminarea totală a *p*-xilenului și folosirea soluțiilor micelare cu uleiuri esențiale deoarece au o eficiență similară de îndepărtare a depunerilor cu microemulsiile testate, fără a avea efectele negative ale *p*-xilenului. În plus îndepărtarea *p*-xilenului din compoziția nanosistemelor are efect benefic ducând la creșterea eficienței inhibării fungice și a protecției anticorozive.

În cazuri excepționale, cu depuneri dificile de funingine, se pot folosi microemulsiile cu uleiuri esențiale pentru a grăbi tratamentul de curățare, deoarece analizele SEM și EDX

și variația parametrilor cromatici dovedesc sinergismul dintre *p*-xilen și UE, în special a uleiului de frunză de scorțișoară.

3.2. Materiale hibride cu nanoparticule de ZnO și acoperiri de silice folosite ca protecții ecologice anticorozive pentru artefactele metalice din cupru

Conform obiectivului principal al tezei mele de doctorat am urmărit să obțin variante mai ecologice și mai puțin toxice de protecție ale bunurilor de patrimoniu. În acest scop, am realizat acoperiri pe bază de silice care să înlocuiască substanța de referință - Incralac, care conține solvenți organici toxici [104] (conform subcapitolului 1.1. Motivația tezei de doctorat). ANEXA 1 conține un tabel cu proprietățile celor 14 acoperiri obținute, și anume: aspect, parametri colorimetrici, luciu, aderență, hidrofobia suprafeței și viteza de coroziune. Prin analiza lui, putem alege cea mai bună acoperire care satisface cerințele fiecărei piese în parte.

3.2.2.2. Prepararea acoperirilor hibride pe bază de silice și Incralac

Pentru studiul comparativ efectuat am realizat 5 acoperiri hibride pe bază de Incralac și 9 acoperiri pe bază de silice aditivată cu NPZnO și/sau BTA. Acestea au fost analizate alături de filmele pure de Incralac (**M1**) și silice (**M2**). Acoperirile Incralac sunt aditivate cu diferite concentrații gravimetrice de nanoparticule de oxid de zinc: **A1** (0,27%), **A2** (0,5%), **A3** (1%), **A4** (2%), **A5** (3%).

Acoperirile de protecție pe bază de silice aditivată se împart în trei categorii: silice cu NPZnO, silice cu BTA și silice cu BTA și NPZnO și au următoarele concentrații gravimetrice de aditivi: **A6** (0,5% NPZnO), **A7** (1% NPZnO), **A8** (2%NPZnO), **A9** (0,15%BTA), **A10** (0,3%BTA), **A11** (1% NPZnO+0,15%BTA), **A12** (0,5%NPZnO+0,3%BTA), **A13** (1%NPZnO+0,3%BTA) și **A14** (2%NPZnO+0,3%BTA). Am ales aceste categorii pentru a vedea proprietățile individuale ale NPZnO și BTA, dar și posibilitatea obținerii unui sinergism între cei doi agenți anticorozivi. Singurele filme de protecție care sunt în totalitate ecologice și netoxice sunt cele compuse din silice și NPZnO (**A6**, **A7**, **A8**).

3.2.2.3. Caracterizarea filmelor de acoperire nanocompozite

Toate acoperirile se încadrează în parametri colorimetrici acceptați și nivelurile de aderență ale diferitelor tipuri de Incralac testate în studii de specialitate. De asemenea, majoritatea filmelor obținute sunt transparente și omogene, singurele excepții fiind probele

de silice cu o cantitate mare de pulbere aditivată: **A8** (2% NPZnO - ușor opac), **A13** (1%NPZnO+0,3%BTA- ușor opac și neomogen) și **A14** (2%NPZnO+0,3%BTA- ușor opac și neomogen).

3.2.2.3.4. Parametrii de luciu

Conservarea patinei originale a bunurilor de patrimoniu este esențială, însă strălucirea excesivă indusă de agenții de conservare reprezintă o provocare semnificativă pentru restauratori în privința selecției materialelor adecvate folosite în procesele de restaurare. În acest context, am efectuat o analiză detaliată a luminozității acoperirilor din cercetările mele. Acoperirile **M1** și **M2**, Incralac și silice neaditivată au valori de unități de luciu (UL) de $110,0 \pm 6,0$ UL, respectiv $159,0 \pm 1,7$ UL. Prin adăugarea pulberilor de agenți anticorozivi s-a obținut reducerea valorilor de luciu pentru toate cele 14 acoperiri. Dintre patinele pe bază de silice aditivată, cele mai bune rezultate au dat probele **A12-A14**, care conțin diferite concentrații de NPZnO și BTA. Ele au valori de luciu de 2 ori mai mici decât cele pentru Incralac și sunt cuprinse între $32,9 \pm 2,9$ UL (**A13**) și $48,3 \pm 2,8$ UL (**A12**). Rezultate similare au fost obținute și de acoperirea A8 cu $50,7 \pm 5,6$ UL.

3.2.2.3.6. Morfologia și compoziția chimică a filmelor hibride

Cantități ridicate de aditiv în stratul de Incralac produc aglomerări în pelicula de protecție, ceea ce duce la creșterea rugozității și la scăderea aderenței la suprafața metalică. Aceste informații sunt confirmate de rezultatele SEM, EDX, AFM.

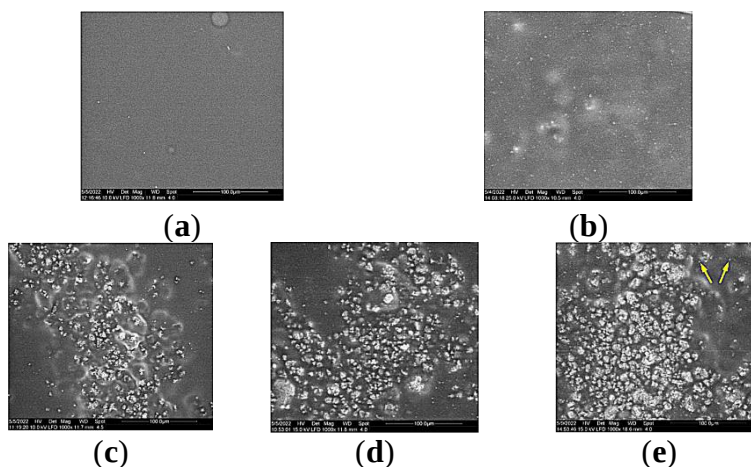


Figura 3.24. Imagini SEM ale acoperirilor Incralac proba (a) (**M1**) și Incralac aditivat cu diferite concentrații gravimetrice de NPZnO probele (b) 0,5% (**A2**), (c) 1% (**A3**), (d) 2% (**A4**) și (e) 3% (**A5**). Săgețile galbene indică agregatele de NPZnO.

Filmul de silice (**M2**) este foarte omogen, iar dispersarea bună a NPZnO și BTA în solventul alcoolic în stratul de silice nu modifică semnificativ aspectul acestuia. Prezența simultană a celor 2 agenți anticorozivi produce agregarea NPZnO și fragilizarea filmului obținut, afirmație în concordanță cu rezultatele testelor SEM, AFM, EDX și de aderență.

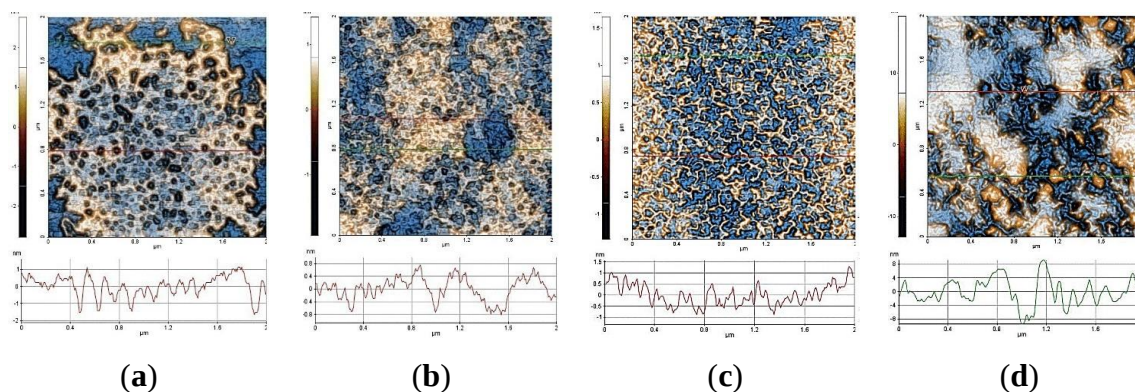
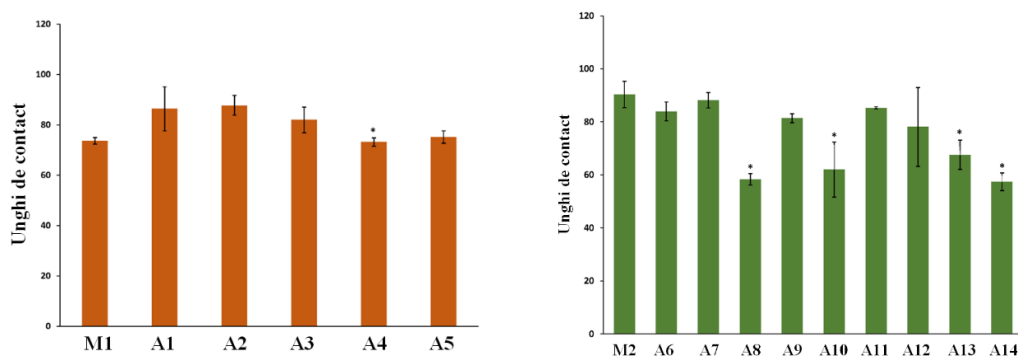


Figura 3.27. Imagini topografice ale acoperirilor de silice cu diferite conținuturi de NPZnO și BTA: (a) silice pură (**M2**), (b) silice cu 1% NPZnO (**A7**), (c) silice cu 0,15% BTA (**A9**) și (d) silice cu 1% NPZnO și 0,15% BTA (**A11**).

3.2.2.3.8. Hidrofobia materialelor hibride de acoperire

Adăugarea de cantități mici de până la 1% NPZnO în stratul de Incralac duce la o creștere a hidrofobiei suprafeței, exprimată în valori de unghi de contact, de la $73,40 \pm 1,32^\circ$ (**M1**), până la $88,50 \pm 4,48^\circ$ (**A2** - 0,5% NPZnO). O cantitate prea mare de nanoparticule duce la agregarea oxidului de zinc și la scăderea hidrofobiei.



Figurile 3.31. și 3.32. Valorile unghiurilor de contact măsurate ale acoperirilor depuse pe plăcuțele de cupru: Incralac neaditivat (**M1**), Incralac aditivat cu NPZnO: 0,27% (**A1**), 0,5% (**A2**), 1,0% (**A3**), 2,0% (**A4**) și 3,0% (**A5**); silice neaditivată (**M2**), silice aditivată cu NPZnO: 0,5% (**A6**), 1,0% (**A7**) și 2,0% (**A8**); silice aditivată cu 0,15% BTA (**A9**) și 0,3% BTA (**A10**); silice aditivată cu NPZnO + BTA: 1,0%+ 0,15% (**A11**), 0,5%+ 0,3% (**A12**), 1,0%+ 0,3% (**A13**) și cu 2,0%+ 0,3% (**A14**). Concentrația adaosurilor este exprimată gravimetric. Acoperirile marcate cu * au $p < 0,05$. Fiecare acoperire are bară de eroare.

Aditivarea matricei de silice cu agenți anticorozivi scade hidrofobia suprafeței de la $90,35 \pm 4,97^\circ$ (**M2**) până la $57,38 \pm 3,33^\circ$ pentru **A14** (2% NPZnO + 0,3% BTA). În concentrații mici de până la 1% NPZnO și 0,15% BTA se obțin 5 filme de protecție cu un caracter mai hidrofob decât cel al Inctalacului: **A7** ($88,20 \pm 3,46^\circ$), **A11** ($85,30 \pm 0,40^\circ$), **A6** ($84,20 \pm 4,11^\circ$), **A9** ($81,40 \pm 4,09^\circ$) și **A12** ($78,13 \pm 14,88^\circ$).

3.2.2.4. Proprietățile anticorozive ale filmelor de acoperire

Voltametria cu baleiaj liniar (LSV) este o tehnică de vârf pentru evaluarea coroziunii. Ea implică măsurarea potențialului aplicat la un electrod de lucru și monitorizarea curentului de răspuns. Tehnica furnizează date esențiale despre susceptibilitatea materialelor la coroziune, precum și despre viteza și mecanismul acestui proces.

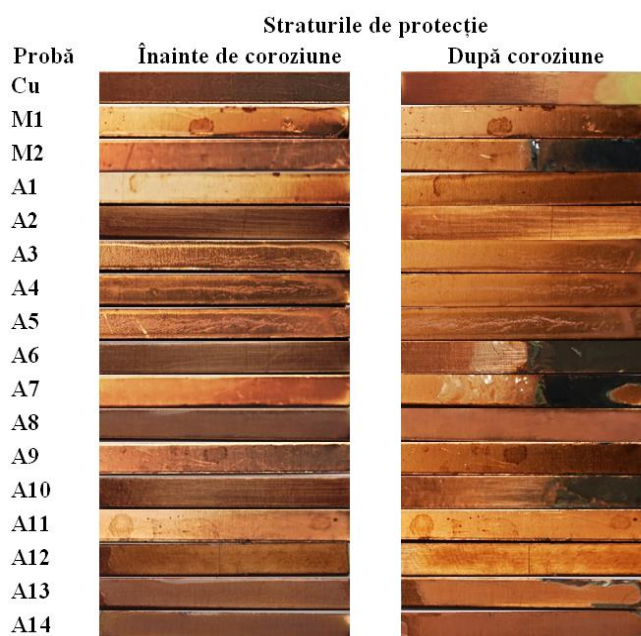


Figura 3.33. Imagini ale cupoanelor de cupru (**Cu**) acoperite cu Inctalac și cu silice înainte și după măsurătorile de coroziune. În timpul determinărilor electrochimice jumătate din probă (partea dreaptă) a fost scufundată în soluție de 3,5% NaCl. Compoziția filmelor de protecție a fost următoarea: Inctalac neaditivat (**M1**) și Inctalac cu NPZnO: 0,27% (**A1**), 0,5% (**A2**), 1,0% (**A3**), 2,0% (**A4**) și 3,0% (**A5**); silice neaditivată (**M2**) și silice aditivată cu NPZnO: 0,5% (**A6**), 1,0% (**A7**) și 2,0% (**A8**); silice aditivată cu BTA 0,15% (**A9**) și 0,3% BTA (**A10**); silice aditivată cu NPZnO + BTA: 1,0%+ 0,15% (**A11**), 0,5%+ 0,3% (**A12**), 1,0%+ 0,3% (**A13**) și 2,0%+ 0,3% BTA (**A14**). Concentrația adaosurilor este exprimată gravimetric.

Aplicarea unei patine de Inralac pe suprafața cuprului reduce viteza de coroziune a acestuia de la 0,25 mm/an la 0,055 mm/an. Adăugarea de 0,5% sau 1% NPZnO reduce la jumătate viteza de coroziune, obținându-se valori de 0,026 mm/an pentru **A3** și 0,0027 mm/an pentru **A2**. Concentrațiile de 0,27%, 2% sau 3% NPZnO scad în măsură mică viteza de coroziune a cuprului.

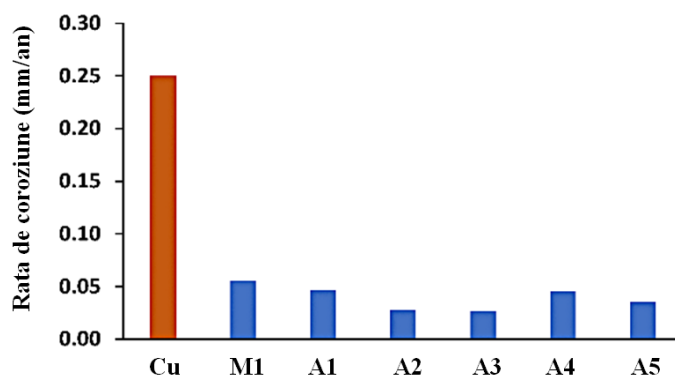
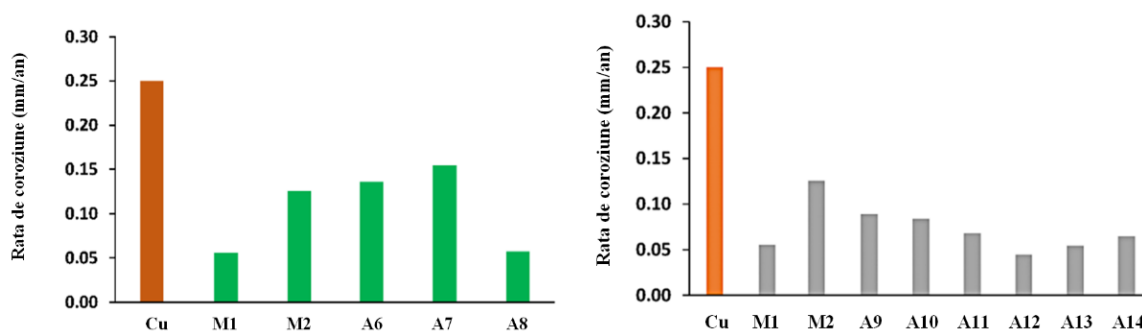


Figura 3.34. Variația vitezei de coroziune pentru cupru netratat (**Cu**), tratat cu Inralac (**M1**) și cu Inralac cu diferite conținuturi gravimetrice de NPZnO: 0,27% (**A1**), 0,5% (**A2**), 1% (**A3**), 2% (**A4**) și 3% (**A5**).

Toate acoperirile de silice au avut o viteză de coroziune de cel puțin 2 ori mai mică decât cea a cuprului netratat. Cel cel mai bun rezultat a fost obținut de proba **A13** (0,044 mm/an) care are o protecție anticorozivă superioară Inralacului, datorită synergismului dintre NPZnO și BTA. Valori apropiate de viteza de coroziune a probei **M1** au fost obținute și de filmele **A14** (0,052 mm/an), **A8** (0,057 mm/an), **A12** (0,062 mm/an) și **A11** (0,067 mm/an).



Figurile 3.35. și 3.36. Vitezele de coroziune pentru cupru netratat (**Cu**), tratat cu Inralac (**M1**), tratat cu silice (**M2**), silice cu NPZnO: 0,5% (**A6**), 1% (**A7**) și 2% (**A8**), cu silice cu BTA: 0,15% (**A9**) și 0,3% (**A10**); și cu silice cu NPZnO+BTA: 1%+0,15% (**A11**), 0,5%+0,3% (**A12**), 1%+0,3% (**A13**) și 2%+0,3% (**A14**).

Concluzii la Capitolul 3.2.

Rezultatele obținute în acest capitol al tezei mele de doctorat dovedesc că am obținut patine de protecție ecologice și netoxice pentru personalul din laboratoarele muzeale care se ocupă de restaurarea și conservarea artefactelor de patrimoniu din cupru. Aceste patine sunt pe bază de silice și au proprietăți similare sau superioare materialului de referință Inralac.

În urma testelor extensive realizate am stabilit că cele mai bune patine sunt următoarele:

1. **A7**- acoperire ecologică, netoxică, transparentă, omogenă, cu luciu scăzut, aderență similară cu a Inralacului și cu suprafața mai hidrofobă decât a acestuia.
2. **A8**- acoperire ecologică și netoxică cu aspect omogen, luciu scăzut, aderență similară Inralacului și cu cea mai bună protecție anticorozivă.
3. **A11**- Acoperire cu toxicitate scăzută, transparentă, omogenă, cu luciu foarte scăzut, aderență bună, hidrofobie ridicată a suprafeței și protecție anticorozivă similară cu Inralacul.

Recomand utilizarea probei **A11** datorită conținutului redus de BTA (0,15%) și proprietăților cumulative superioare standardului de referință Inralac. **A11** se remarcă prin aderență bună, hidrofobie ridicată ($85,30 \pm 0,40^\circ$), cele mai bune valori ale parametrilor colorimetrici ($5,11 \pm 0,27$), valoare a luciului de 2,6 ori mai mică decât a Inralacului și viteză de coroziune de 0,067 mm/am, adică de 3,7 ori mai mică decât a cuprului netratat.

CAPITOLUL IV. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

4.1. Concluzii

Prezenta teză de doctorat înfățișează o cercetare științifică temeinică, cu privire la obținerea unor metode ecologice și netoxice pentru conservarea și restaurarea bunurilor de patrimoniu din cupru, ca alternative la tratamentele actuale ce folosesc solvenți organici periculoși.

Pentru etapa de curățare a artefactelor metalice din cupru s-a explorat utilizarea concomitentă a 2 surfactanți neionici TPGS și Pluronic P84 și s-a demonstrat eficiența lor în îndepărtarea depunerilor hidrofobe de pe suprafețele metalice din cupru, obținându-se rezultate pozitive independent de prezența *p*-xilenului în compoziția nanosistemelor studiate. În plus, prin solubilizarea unei concentrații de 1% de uleiuri esențiale de cimbru și

frunză de scorțișoară am obținut microemulsii și soluții micelare cu proprietăți anticorozive și antifungice. În urma analizelor efectuate am identificat uleiul esențial de frunză de scorțișoară ca fiind un inhibitor de coroziune eficient pentru bunurile de patrimoniu din cupru, acesta obținând rezultate superioare uleiului esențial de cimbru.

Pentru etapa de conservare am obținut patine de protecție ecologice și netoxice folosind o matrice de silice aditivată cu nanoparticule de oxid de zinc și/sau benzotriazol, care să înlocuiască acoperirea standard de protecție Incralac. S-a examinat și determinat modalitatea de formare a sinergismului dintre un compus chimic organic (BTA) și unul anorganic (oxidul de zinc). Acest lucru a fost dovedit de creșterea protecției anticorozive în acoperirile ce conțineau ambii agenți anticorozivi.

4.2. Contribuții originale

În cadrul tezei mele de doctorat intitulată „**Microemulsii și materiale hibride pentru curățarea și protecția artefactelor din cupru cu potențiale aplicații în conservare și restaurare**” am realizat cercetări și am obținut rezultate originale în următoarele domenii:

1. Inovație în metodele de restaurare:

Am dezvoltat metode inovatoare de restaurare care remediază lacunele din domeniu, evidențiind depășirea multor tratamente tradiționale pentru suprafețele metalice din cupru. Cercetările mele au introdus materiale și substanțe noi, testate riguros în condiții controlate, respectând principiile restaurării și legislația, oferind soluții mai eficiente și sigure pentru conservarea și restaurarea patrimoniului cultural.

2. Alternative sustenabile:

Studiul meu oferă alternative sustenabile, utilizând materiale testate, care minimizează riscurile pentru artefacte și restauratori.

3. Dezvoltarea de nanosisteme inovatoare:

Am dezvoltat nanosisteme ecologice și netoxice, incluzând miclele și microemulsii cu uleiuri esențiale, pentru curățarea și restaurarea patrimoniului din cupru.

4. Microemulsii și soluții micelare ecologice:

Am creat microemulsii și soluții micelare ecologice care reduc semnificativ utilizarea solvenților organici tradiționali, precum *p*-xilenul, în curățarea artefactelor metalice. Microemulsiile conțin doar 4,5% *p*-xilen, scăzând toxicitatea de 19 ori față de tratamentele standard, iar soluțiile micelare sunt complet netoxice și nu conțin *p*-xilen.

5. **Inovații în utilizarea surfactanților:**

Am investigat utilizarea surfactanților neionici Pluronic P84 și TPGS în nanosistemele studiate, demonstrând eficiența lor în curățarea artefactelor din cupru, în lipsa *p*-xilenului.

6. **Proprietăți anticorozive și antifungice ale nanosistemelor:**

Am creat nanosisteme cu proprietăți anticorozive și antifungice pentru protecția pe termen lung a artefactelor. Soluțiile micelare ce conțin surfactanți și uleiuri esențiale de cimbru sau scorțișoară au demonstrat rezultate superioare.

7. **Inhibarea coroziunii cu uleiuri esențiale:**

Am constatat că uleiul esențial de frunză de scorțișoară este un inhibitor eficient al coroziunii cuprului, acesta fiind alternativă sustenabilă la metodele tradiționale. Nanosistemele cu UES, în special soluția micelară C2, au demonstrat un efect anticoroziv superior, cu o viteză de coroziune de 19 ori mai mică decât cuprul netratat și de 5 ori mai mică decât Inralacul, utilizând doar 1% ulei esențial.

8. **Materiale hibride pentru protecția cuprului:**

Am dezvoltat materiale hibride pe bază de silice cu nanoparticule de oxid de zinc și benzotriazol care oferă protecție superioară și ecologică pentru artefactele din cupru, ca alternativă la Inralac. Aceste pelicule au luciu inferior, respectă standardele de aderență și au parametrii colorimetrici acceptați.

9. **Patine de protecție ecologice și netoxice**

Am creat trei acoperiri de silice cu nanoparticule de oxid de zinc în concentrații de 0,5% (A6), 1% (A7) și 2% (A8), care reduc semnificativ coroziunea cuprului. Proba A8 are cea mai mică viteză de coroziune, 0,057 mm/an. La concentrații de până la 1% NPZnO, peliculele sunt mai hidrofobe decât Inralacul, cu unghiuri de contact de 84,20° (A6) și 88,20° (A7).

10. **Reducerea cantității de BTA**

O concentrație redusă de benzotriazol (BTA) este suficientă pentru a crea un film de protecție anticoroziv, sigur pentru mediu și personalul muzeal. Testele au arătat că BTA la 0,15% (A9) și 0,3% (A10) oferă acoperiri transparente și omogene, care reduc de trei ori rata de coroziune a cuprului netratat. Concentrația de 0,15% BTA (A9) a crescut hidrofobia stratului la 81,40°.

11. **Obținerea sinergismului dintre agenții anticorozivi NPZnO și BTA**

Pentru a explora efecte sinergice, am combinat agenți anticorozivi în probele de silice A11-A14, obținând pelicule cu performanță de protecție îmbunătățită și luciu redus.

Probele cu NPZnO și BTA au demonstrat viteze de coroziune de până la 4 ori mai mici decât cuprul netratat.

Concentrațiile mai scăzute de NPZnO sau BTA au avut viteze de coroziune între 0,062 mm/an (**A12**) și 0,067 mm/an (**A11**). Acoperirile cu 3% BTA și 1-2% NPZnO au oferit o protecție anticorozivă superioară Inralacului, cu **A13** având cea mai mică viteză de coroziune, 0,044 mm/an.

În urma rezultatelor obținute am identificat următoarele acoperiri ca fiind cele mai bune:

Acoperiri ecologice cu silice și NPZnO:

- A7**: Transparentă, omogenă, aderență similară Inralacului și hidrofobie excelentă.
- A8**: Omogenă, aderență similară Inralacului și protecție anticorozivă superioară.

Acoperire cu toxicitate scăzută cu silice și BTA:

- A9**: Transparentă, omogenă, având aderență, hidrofobie și protecție anticorozivă bune.

Acoperire cu toxicitate scăzută cu silice, NPZnO și BTA:

- A11**: Transparentă, omogenă, cu luciu foarte scăzut, aderență bună, hidrofobie ridicată și protecție anticorozivă similară cu Inralacul.

Recomand proba **A11** datorită conținutului redus de BTA (0,15%) și proprietăților superioare față de Inralac. **A11** oferă aderență bună, hidrofobie ridicată (85,30°), parametri colorimetrici excelenți, luciu de 2,6 ori mai mic decât Inralacul și o viteză de coroziune de 3,7 ori mai mică decât cuprul netratat.

4.3. Perspective de viitor

Rezultatele cercetărilor mele pot fi continuate prin studii în ceea ce privește curățarea, protecția, conservarea și restaurarea pieselor din cupru și a aliajelor sale, prin metode sustenabile, ecologice și netoxice, care să creeze spații de lucru sigure și sănătoase pentru conservatorii și restauratorii din muzee, prin:

- eliminarea *p*-xilenului.
- extinderea gamei de uleiuri esențiale ca alternative ecologice la tratamentele standard de restaurare.
- Realizarea de studii cinetice pentru a clarifica mecanismul prin care nanosistemele dezvoltate în teză protejează piesele din cupru împotriva coroziunii.
- Efectuarea de teste suplimentare pentru optimizarea metodei de îndepărtare a depunerilor uleioase, ajustând numărul de aplicări prin tamponare și curățare cu gel sau prin imersie, mai ales pentru piesele mici.

- Determinarea celei mai eficiente metode de protecție pe termen lung prin aerografiere, picurare sau imersie, alături de reaplicarea și evaluarea periodică a grosimii stratului.

- Dotarea laboratoarelor de restaurare din muzee cu nișe exhaustoare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ^{*)}

[9] Mourey W. Conservarea antichităților metalice de la săpătură la muzeu. Ed. Tehnică, București, pp. 56, 1998;

[7] Casini A, Chelazzi D, Baglioni P. Advanced methodologies for the cleaning of works of art. Sci. China Technol. Sci, Vol. 66, pp. 2162–2182, 2023,
<https://doi.org/10.1007/s11431-022-2348-7>;

[12] Wolfe J, Grayburn R, Khanjian H, Heginbotham A, Phenix A. Deconstructing Incralac: A formulation study of acrylic coatings for the protection of outdoor bronze sculpture. ICOM- CC 18th Triennial Meeting Copenhagen Denmark 4-8 September 2017, Ed. J. Bridgland, art. 0808, pp. 1-9, Paris: International Council of Museums, 2018,
<https://www.icom-cc-publications-online.org/1696/Deconstructing-Incralac--A-formulation-study-of-acrylic-coatings-for-the-protection-of-outdoor-bronze-sculpture>;

[51] Caple C, Williams E. Conservation Skills for the 21st Century: Judgement, Method, and Decision-Making 2nd Edition; Ed. Routledge, London, pp. 1-312, 2023;
<https://doi.org/10.4324/9781003009078>;

[104] EN_INCRAL 44_TDS, <https://ctsconservation.com/en/protective-consolidants-and-mortars/6014-incral-44-pack-size-1-l.html>, accesat pe 31 august, 2024;

^{*)} Numerotarea referințelor corespunde cu cea utilizată în teza mea de doctorat.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Lucrări din teză publicate în reviste de specialitate:

1. **Ioan M**, Anghel DF, Anastasescu M, Gifu IC, Alexandrescu E, Matei RI, Petcu C, Stanculescu I, Sanda GA, Bala D, Cintează OL. „*Hybrid Materials Based on ZnO Nanoparticles and Organo-Modified Silica Coatings as Eco-Friendly Anticorrosive Protection for Metallic Historic Artifacts*”. Coatings, Vol. 13, 1193, pp. 1-23, 2023, <https://doi.org/10.3390/coatings13071193>, + 4 pagini cu date suplimentare, <https://www.mdpi.com/article/10.3390/coatings13071193/s1>, **Factor de impact (JCR) 2023 = 2,9**.
2. **Ioan M**, Anghel DF, Gifu IC, Alexandrescu E, Petcu C, Ditu LM, Sanda GA, Bala D, Cinteza LO. „*Novel Microemulsions with Essential Oils for Environmentally Friendly Cleaning of Copper Cultural Heritage Artifacts*”. Nanomaterials, Vol. 13, 2430, pp. 1-23, 2023, <https://doi.org/10.3390/nano13172430>, + 7 pagini cu date suplimentare, <https://www.mdpi.com/article/10.3390/nano13172430/s1>, **Factor de impact (JCR) 2023 = 4,4**.

Postere și conferințe

1. **Ioan M**, Anghel DF, Sanda GA, Cintează LO, Bala D. „*Novel multifunctional organo-modified silica coatings for metallic historic objects*”, (Poster S05-P1): International Conference on Physical Chemistry ROMPHYSICHEM 17th edition, București, România, 25-27 Septembrie 2023;
2. **Ioan M**, „*Microemulsii cu uleiuri esentiale pentru curățarea depozitelor lipofile de pe artefactele din cupru*” (prezentare orală). Conferința tinerilor cercetători din școlile doctorale de chimie bucureștene, București, România, 17 aprilie 2024.

Citări în articole de specialitate

Lucrarea: „**Hybrid Materials Based on ZnO Nanoparticles and Organo-Modified Silica Coatings as Eco-Friendly Anticorrosive Protection for Metallic Historic Artifacts**” a fost citată în următoarele articole:

1. Ahmed T, Mahmood Y, Yodo N, Huang Y. Weather-Related Combined Effect on Failure Propagation and Maintenance Procedures towards Sustainable Gas Pipeline

Infrastructure. Sustainability, Vol. 16, 5789, 2024, **Factor de impact (JCR) 2023 = 3,3**, <https://doi.org/10.3390/su16135789>.

2. Fan J, Zhang M., Liu J, Lei Y, Kaya MGA, Tang K. Green synthesis of silver-titanium dioxide nanoparticles using chestnut extract for the preservation of leather artifacts. Journal of Cultural Heritage, Vol. 69, pp. 86-93, 2024, **Factor de impact (JCR) 2023 = 3,5**, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2024.08.002>.

Lucrarea: „**Novel Microemulsions with Essential Oils for Environmentally Friendly Cleaning of Copper Cultural Heritage Artifacts**” a fost citată în următoarele articole:

1. Reale R, Medeghini L, Botticelli M. Stealing from Phytotherapy—Heritage Conservation with Essential Oils: A Review, from Remedy to Sustainable Restoration Product. Sustainability, Vol. 16, 5110. 2024, **Factor de impact (JCR) 2023 = 3,3**, <https://doi.org/10.3390/su16125110>.
2. Betlej I, Andres B, Krajewski K, Borysiuk P, Szakiel J, Kowalski M, Rybak K. Cinnamon Bark Oil as an Effective Fungicide in Protecting the Surface of Wood-Based Softboards against the Development of Mold Fungi. Coatings. Vol. 14, 433, 2024, **Factor de impact (JCR) 2023 = 2,9**, <https://doi.org/10.3390/coatings14040433>.