

EUROINVENT



INTERNATIONAL WORKSHOP

**Scientific, Technological and Innovative
Research in Current European Context**

Cercetarea științifică, tehnologică și de
inovare în actualul context european

7th edition

20 May 2016

Chairman

Prof. Ion SANDU PhD

SCIENTIFIC COMMITTEE

Honorary Presidents: Dan CASCAVAL
Tudorel TOADER
Atena Elena SIMIONESCU

President: Vasile MEITA

Members: Constantin BACIU
Mihai BRINZILA
Dorica BOTAU
Dumitru BULGARIU
Marin CHIRAZI
Horia CHIRIAC
Stefan COJOCARU
Liviu COȘEREANU
Valeriu DULGHERU
Gabi DROCHIOIU
Norina Consuela FORNA
Lucian Puiu GEORGESCU
Dragoș Lucian GORGAN
Adrian GRAUR
Doru JURAVLE
Carmen LOGHIN
Constantin LUCA
Tudor LUPASCU
Ionel MANGALAGIU
Ioan MAMALIGA
Gheorghe MANOLEA
Diana Mihaela MARDARE
Madalina MATEI
Corneliu MUNTANU
Gheorghe POPA
Gheorghe ROMANESCU
Adrian SACHELARIE
Vasile SIRBU
Alexandru STANILA
Claudia TĂNASE

Secretary: Marius Munteanu

The authors assume full responsibility for
the originality of their work.
Autorii își asumă întreaga responsabilitate
pentru originalitatea lucrărilor.

P R E F A Ț Ă

Brandul EUROINVENT, susținut de Forumul Inventatorilor Români și de Europe Direct Iași, reprezintă un proiect modern, care a permis în ultimii cinci ani dezvoltarea unei manifestări complexe, cu multiple ținte, adresându-se tuturor creatorilor de bunuri materiale (inventatori, universitari, cercetători științifici, artiști etc.). S-a dorit acest lucru, pentru a atrage atenția guvernanților asupra faptului că inventica este un segment al creativității naționale, care asemănător artei și științei, trebuie să fie subvenționată de stat, iar brevetarea să fie gratuită. Mai mult, proprietatea intelectuală și cea industrială să fie protejate prin legi diferite, să nu mai existe sistemul de re-brevetare a invențiilor, ci doar cel de transfer tehnologic, sub formă de Patent (licența de aplicare).

O invenție, o dată brevetată, trebuie să rămână în portofoliul inventatorului și în zestrea unei națiuni sub forma unui brevet din fondul personal sau public (Fondul Național de Invenții), de unde la cerere să fie transferată ca licență de aplicare în baza unui contract, prin Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM), care eliberează patentul de aplicare unei instituții din țară sau din străinătate, pentru o anumită perioadă de exploatare a acestuia. Juridic, pentru a proteja inventatorul este corect sistemul de re-patentare și nu cel de re-brevetare.

Această sărbătoare a științei, tehnicii și artei românești, organizată sub sigla „Zilele Europei la Iași”, se desfășoară prin implicarea tuturor actorilor și vectorilor sociali: studenți, cadre didactice universitare, cercetători, artiști, mass media, mediul de afaceri, autorități etc. Un aport aparte în aceste manifestări îl au cele cinci universități de prestigiu ale Iașului, care s-au remarcat prin performanța și tradiție de a lungul istoriei lor,

fiind recunoscute atât în țară, cât și în străinătate ca principalii actori în cercetarea românească.

Implicarea lor în toate edițiile de până acum a condus la formarea și dezvoltarea de lideri ai creativității în domeniile lor de specializare.

Prin aceste manifestări se dorește o rodnică participare, printr-o bună conlucrare și dialog între inventatori, studenți, specialiști din domenii variate, artiști, mediul academic.

EUROINVENT înseamna un eveniment complex alcătuit din: Salonul European de Invenții și Cercetare Științifică, Salonul de Carte și Salonul de Artă, un loc important îl joacă Workshop-ul „Cercetarea tehnico-științifică în context european”, unde se dezbat teme actuale de cercetare și aspecte moderne ale celor trei tipuri de proprietate: intelectuală, industrială și culturală, având în vedere printre altele, stimularea actului de creație și protecția dreptului de autor, dar și mai nou: Conferința Internațională pe Cercetări Inovative.

Cu ocazia zilei dedicate inventatorilor sau instituțiilor de cercetare și de învățământ din țările participante la această manifestare, se va prezenta alături sistemele actuale de transfer tehnologic, dinamica brevetării și alte aspecte privind ingineria creativității și activitatea lor de invenție, respectiv rezultatele deosebite obținute de către școlile lor de invenție în formarea tinerilor inventatori.

La actuala ediție, vizitatorii celor trei saloane vor putea să voteze invențiile, temele de cercetare, cărțile și operele de artă pe care le consideră meritorii, pentru cele foarte valoroase, acordându-se și un premiu al publicului.

Prof.univ.dr. Ion SANDU,
Președinte Onorific al Forumului Inventatorilor Români

ACTIVITATEA DE INVENTICA DIN ROMANIA DUPA 1990

Prof. univ. dr. Ion SANDU
Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iasi,
Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST,
Blvd Carol I, No. 22, 700506 Iasi, Romania;

Președinte de Onoare
Forumul Inventatorilor Romani, Str. Sf. Petru Movila No. 3,
Bl. L11, Sc. A, Et. III, Ap. 3, 700089 Iasi, Romania;

Abstract: În lucrare se prezintă direcțiile și factorii implicați în dezvoltarea activităților de inventică din România. Se au în atenție unele aspecte actuale legate de protejarea ideilor creative capabile de a fi surmontate tehnologic, respectiv de legile naționale care guvernează proprietatea intelectuală și cea industrială, despre situația școlilor de inventică și a sistemelor de susținere și dezvoltare a creativității ingineresti autohtone. Analizând principalii factori de dezvoltare a creativității tehnice ca vector activ în relansarea economică, se desprinde importanța ridicării capacității de creație a tineretului prin noua știință interdisciplinară – Inventica. Învățământul de inventică este generatar al unei economii complexe și fiabile, care să acopere necesitățile actuale de dezvoltare, capabilă de a se adapta flexibil și dinamic la mutațiile actuale geopolitice. Dinamizarea creativității ingineresti va reprezenta un prim pas spre scoaterea României din criza economică prin forțe proprii. Mai mult, barierele existente sau introduse artificial după 1990 în creația tehnică pot fi înlăturate prin existența unui sistem național real de implementare a invențiilor, prin crearea celor două baze naționale de invenții (fondul activ, cu invenții preluate în producție și cel pasiv, aflat în perspectivă de surmontare sau utilizat în analiza critică a stadiului cunoscut), care ar duce la o relansare economică utilizând singura forță capabilă să renască rapid și care a fost dată uitării: „inventica națională”.

Cuvinte cheie: protecție intelectuală prin brevet, dreptul de autor, protecție industrială prin patent, licența de aplicare, dreptul de exploatare, școala de inventica, specializare interdisciplinară, învățământul tehnic superior.

1. Introducere

Activitatea de inventică, prin componentele sale, are în atenție patru obiective importante ale cercetării, dezvoltării și inovării [1-18]:

analiza critică și sinteza documentară privind stadiul actual al cunoașterii în domeniu,

creația propriu-zisă prin demersul de identificare, elaborare și perfecționare (optimizare) a soluțiilor tehnice originale,

protecția produsului inovativ prin brevete de invenție sau patente, implementarea și valorificarea noului produs sub cele două protecții: intelectuale și industriale.

Orice demers inovativ are două scopuri majore: bunăstarea autorilor și creșterea profitului firmelor titulare.

De aici, și cele două tipuri de proprietăți, pentru care sunt necesare legi coerente de protecție:

proprietatea intelectuală, care conferă dreptul de autor asupra revendicărilor invenției, prin acordarea brevetului sau certificatului de autor în urma analizei și acceptării cererii de invenție și respectiv,

proprietatea industrială, acoperită prin patent care conferă dreptul de utilizare, reprezentând de fapt licența de aplicare.

Invenția, după acordarea brevetului sau certificatului de autor, care se limitează doar la conferirea dreptului de proprietate intelectuală asupra revendicărilor, ar trebui să fie preluată pentru aplicare prin licitație publică și patentată de către o instituție națională (patentul reprezentând licența de aplicare a invenției de către titular). Astfel, invenția va capata un statut patrimonial cu efect național și se va elimina incoerența re-brevetării fără transfer tehnologic în alte țări, așa cum se procedează în prezent. Transferul tehnologic (realizat tot de oficiile naționale sau cantonale pentru invenții) va permite doar re-patentarea (nu re-brevetarea) invenției, pentru aplicarea ei într-o instituție națională sau străină.

Brevetarea permite introducerea produsului inovativ în Fondul Național Activ de Invenții, iar în cazul în care nu se reușește aplicarea (patentarea) acesta se va clasa în Fondul Național Pasiv de Invenții (care întregeste sistemul documentar) continuând, după caz, îmbunătățirea ei până la realizarea unui salt inovativ, demers care necesită finanțare pentru elaborarea și brevetarea noilor revendicări (trepte sau verigi inovaționale).

Unii autori și multe oficii naționale sau cantonale de patentare vorbesc în operele lor doar de protecția industrială și implicațiile acesteia. Foarte interesant, o parte dintre aceste lucrări, chiar și cele editate de OSIM sau OMPI, majoritatea au titlul legat de protecția proprietății intelectuale [19-27].

Drepturile asupra unei invenții în țara noastră sunt recunoscute și apărute pe teritoriul României prin acordarea brevetului de invenție de către Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM), în condițiile prevăzute de Legea brevetelor de invenție. Juridic brevetele de invenție sunt protejate

prin Legea 64/1991, amendată și republicată de-a lungul celor douăzeci și cinci de ani de foarte multe ori. Aceasta lege a fost elaborată fără consultarea organizațiilor neguvernamentale și a instituțiilor de profil din țara noastră. Ea a fost criticată foarte des de inventatori, profesori de inventică și de Academia Română, dar fără nici un rezultat. Mai mult, se susține ideea că invențiile românești sunt recunoscute și apărate din legislația ce decurge din Brevetul European. Asemănător legii românești a invențiilor și cea europeană a fost elaborată de oficiile de patentare implicând doar experți juriști și finanțiști, fără a se cere aportul inventologilor, a profesorilor de inventică sau a inventatorilor de marcă și fără a solicita observațiile organizațiilor profesionale neguvernamentale.

Dupa cum se știe, o invenție reprezintă creația intelectuală, care printr-o soluție absolut nouă în raport cu stadiul cunoscut al cercetărilor, rezolvă o problemă tehnică cu aplicare practică din diverse domenii ale cunoașterii [28-38].

Până în prezent nu sunt considerate invenții, în sensul articolului 8 din Legea 62/1991, următoarele produse ale creativității:

- descoperirile, teoriile științifice și metodele matematice/algoritmii de lucru;
- creațiile estetico-artistice;
- planurile, principiile și metodele folosite în exercitarea de activități mentale, în materie de jocuri sau în domeniul activităților economice, precum și programele de calculator;
- prezentările de informații.
- produsele alimentare tradiționale sau unele bauturi în care sunt implicate componente sau aditivi ne-standardizați.

Dintre acestea, cele aplicabile în practică și care realizează un salt inovativ cu obținerea de plus-valoare ar trebui brevetate, apoi patentate (ca de exemplu: soft-urile, algoritmii sau formulele de calcul, jocurile sportive, procedeele sau sistemele de ameliorare/îmbunătățire a performanțelor umane etc.).

De asemenea, ar trebui brevetate creațiile artistice, produsele alimentare și băuturile care permit încadrarea tipologică în anumite sisteme standard, primele ca modele și desene cu complexitate structural-funcțională absolut nouă (o nouă tehnică artistică, legată de materiale picturale sau grafisme, suporturi și efecte), iar ultimele prin caracteristici organoleptice care permit standardizarea sau prin mărci de produs.

Cu toate că, prevederile de mai sus nu exclud brevetabilitatea obiectelor sau activităților prevăzute în acest alineat decât în măsura în care cererea de brevet de invenție ori brevetul de invenție se referă la astfel de obiecte sau activități considerate în sine, totuși în unele țări sunt protejate ca

invenții software-urile (programele de calculator), jocurile sportive noi, diferite de cele clasice (de exemplu: jocul de șah în trei, jocul baschet la panou dublu etc.).

În general, matematicienii, fizicienii, chimiștii și alți specialiști în științele fundamentale rezolvă problemele teoretice prin elaborarea de noi aspecte unice/autentice (teorii, principii, mecanisme, efecte și fenomene, clasate ca descoperiri). În contrast, inventatorii și inginerii abordează probleme care admit doar soluții practice, iar în elaborarea lor sunt necesare competente multiple, adesea interdisciplinare. Pentru a stabili soluția potrivită dintr-un șir de posibilități reale sunt necesare pe lângă abilități inovative și implicarea unui demers lucrativ adecvat (selectarea soluțiilor optime cu aplicații singulare/multiple, evaluarea mecanismelor de evoluție prin investigarea caracteristicilor structural-funcționale și a rezultatelor implicării sistemelor operante cu acțiuni sinergice, crearea condițiilor saltului inovațional etc.), fără a se uita în acest demers de analiza factorilor competitivi/de influență, interni și externi, de tip SWOT (Strengths, Weaknesses, Opportunities, Threats - însemnând „Puncte tari, Puncte slabe, Oportunități, Amenințări”), studiile de impact, de copatibilizare/optimizare și cele de sinergie etc.[40-43].

2. Măsurile privind relansarea și dezvoltarea activității de invenție după 1990

Se știe că, parteneriatul dintre industrie și cercetare are în atenție rezultatele activității de cercetare-dezvoltare-inovare (C.D.I), pe baza cărora se stabilesc relații esențiale pentru convertirea acestora în produse și servicii noi, respectiv în noi căi de distribuție și procedee actuale de utilizare a lor [44].

Din aceste considerente este necesară o abordare sistematică a procesului inovării, în atenție fiind o serie de ținte ale unei afaceri și anume:

- soluțiile creative noi oferite de o companie;
- paleta de consumatori și competitorii acestora;
- impactul strategiei de inovare asupra competitorilor;
- procesele și modalitățile noi de abordate în desfășurarea unei afaceri;
- canalele de distribuție, punctele de desfacere și prezentare a noile oferte pe piață;

Arealul geografic de extensie a comerțului cu produsele respective.

Dintre aceste ținte foarte multe conduc la dezvoltarea cu succes a procesului de inovare, dar în permanență trebuie avut în atenție impactul strategiei de inovare asupra competitorilor.

De asemenea, se știe că dezvoltarea cu succes a unui proces de inovare presupune, în primul rând, stimularea activității creative.

Contextele unei tranziții slab controlate și conduse de guvernanți după anul 1989 a făcut ca activitatea creativă alături de multe altele să scadă puternic în România. Semnificativă în acest sens este evoluția numărului de cereri de brevet de invenție înregistrate de români la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci în perioada imediat după 1989 (Fig.1).

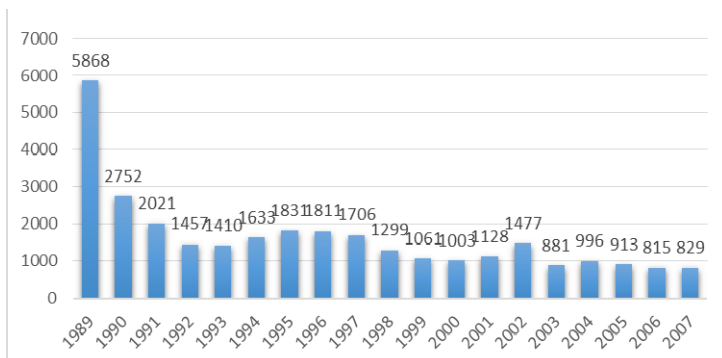


Fig. 1. Evoluția numărului de cereri de brevete de invenție înregistrate de români la OSIM după 1989

O analiză succintă a fenomenului de diminuare a interesului inventatorilor români de a-și proteja noile creații prin brevet de invenție evidențiază următoarele aspecte:

- interesul scăzut al întreprinzătorilor români pentru invențiile naționale;

- necunoașterea rolului și importanței utilizării rezultatelor activității proprii de invenție în susținerea procesului de tranziție (de exemplu, în contractarea unei tehnologii străine foarte mult contează în negocieri existența unei invenții naționale);

- acceptarea unor dorințe subiective, mai mult sau mai puțin justificate, de folosire a unor produse și tehnologii din import;

- nesprijinirea ideii de proces/demers de inovare și a școlilor de invenție;

- o slabă activitate competentă și organizată de promovare a creației tehnice românești de către mass-media din țara noastră;

- inexistența unui cadru normativ care să reglementeze regimul juridic al contractelor de cercetare cu misiune inventivă și a celor de cesiune, cu

specificitate privind tipul invenției, caracteristicile și funcțiile sale patrimoniale, costurile de implementare și valoarea/rata beneficiilor;

neconcordanță modului de gândire a managerilor și inventatorilor cu actualele condiții social-economice a României, privind politicile contractuale în economia de piață.

Neimplementarea creațiilor românești poate fi cauzată și de faptul că activitatea de cercetare-dezvoltare este privită aproape exclusiv prin prisma ofertei cercetării de către universități, institute ale Academiei și centre CDI, fără a se dezvolta preponderent parteneriate între societăți private și colectivele de cercetare prin preluarea temelor comandate contractual de primele.

Strategia națională în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării pentru perioada 2007-2013, la care am lucrat ca expert în Grupul IV de la CNCIS a evidențiat „numărul extrem de mic de cereri de brevet cu autori români atât în țară, cât mai ales în Europa, SUA și Japonia”. Să amintim că ponderea invențiilor înregistrate la OSIM după anul 1990 este dată de cele ale autorilor din alte țări.

Conform acestei strategii, „creșterea performanței” trebuia să majoreze de 10 ori numărul de brevete EPO la un milion de locuitori până în 2013 (luând ca referință anul 2003 cu 1,72 brevete EPO, față de 137 brevete EPO media UE) și tripleze numărul de cereri de brevet înregistrate de OSIM în 2013 față de 2006, prin „creșterea ponderii brevetelor hightech”.

În stabilirea acestor obiective nu s-a ținut cont de faptul că în Raportul Comisiei Europene, intitulat „Politica industrială într-o Europă largită”, s-a prezentat printre indicatorii și tendințele privind inovarea la nivelul anului 2006, din țările UE, Japonia și SUA, numărul de brevete de invenție raportat la mărimea forței de muncă (acesta fiind indicatorul principal, care relevă rata implementării unor noi produse sau tehnologii, din numărul de brevete la milionul de locuitori).

În aprilie 2008, la a șaptea ediție a European Innovation Scoreboard (EIS) a fost publicat un raport care conține indicatori pentru analiza tendințelor inovatoare existente atât în statele membre UE (27), cât și în Croația, Turcia, Islanda, Norvegia, Elveția, Japonia, S.U.A., Australia, Canada și Israel. Conform acestor date, România se situa pe penultimul loc (EIS = 0,18), înaintea Turciei (EIS = 0,08), dar în urma Bulgariei (EIS = 0,23), Poloniei (EIS = 0,24), Ungariei (EIS = 0,26), Republicii Cehe (EIS = 0,36), Estoniei (EIS = 0,37) etc..

Creșterea anunțată de Strategia Națională în Domeniul Cercetării, Dezvoltării și Inovării pentru perioada 2007-2013, privind numărul de cereri de brevet înregistrate de OSIM, comparată cu cifrele pe plan European, denotă lipsa înțelegerii fenomenului, fapt demonstrat de o serie de aspecte,

ca de exemplu: mărirea numărului de cereri de brevet înregistrate la OSIM în 2013 față de 2006 nu era semnificativă, întrucât trebuia să intereseze doar numărul de brevete cu autori români înregistrate an de an la OSIM, numărul total de cereri de brevet înregistrate anual include, după cum s-a mai spus, și numărul de cereri de brevete cu autori străini și de aceea, în mod cert, creșterea numărului total de cereri de brevet înregistrate nu poate reflecta direct dezvoltarea activității creative pe plan național și nici evoluția C.D.I.

Mai mult, prin Hotărârea Guvernului (M.O. Nr. 317/31.05.2007), privind aprobarea Planului Național de C.D.I. pentru perioada 2007-2013, s-a precizat faptul că ținta pentru anul 2013 era ca numărul de cereri de brevet naționale să crească cu 200% față de media de 58/1 milion de locuitori pe anii 1996-2003. Prin aceeași Hotărâre de Guvern s-a stabilit că numărul cererilor de brevet internaționale depuse de români în Uniunea Europeană, S.U.A., Japonia să crească cu 600% față de media de 17,4 cereri pentru perioada 2000-2004.

Pentru a se crea idei inovatoare nu este suficient ca un agent economic să facă uz numai tehnici stimulatoare ale creativității, ci acesta trebuie să încurajeze în mod real activitatea de invenție, câștând astfel brendlul de unitate inovatoare.

Introducerea în circuitul economic a invențiilor trebuie să fie rezultatul activităților conjugate atât a conducerilor întreprinderilor productive, cât și a inventatorilor. Un transfer tehnologic eficient de la autor la titularul de invenție se va face numai atunci când prin contractul de cesiune se vor crea avantaje economice pentru ambele părți, respectându-se aceste aspecte și în cazul unui contract de muncă cu misiune inventivă.

În stimularea activității creative un rol important îl poate juca legislația care reglementează protecția dublă a creației tehnice prin brevet de invenție și patent, iar înțelegerea corectă a rolului și funcțiilor documentului de protecție intelectuală este definitivă pentru prevenirea pierderii de informație tehnico-științifică, creșterea calității produselor, promovarea progresului tehnic prin implementarea în producție a noilor invenții, cu respectarea strictă a drepturilor de proprietate industrială a titularului.

Legea nr. 64/91 privind brevetele de invenție, intrată în vigoare la 21 ianuarie 1992 și modificată și completată în 2002, apoi în 2007, apoi amendată și criticată de nenumărate ori, include unele clauze juridice, nu tocmai coerent prezentate, de exemplu: clauza cu caracter general referitoare la drepturile de valorificare a bunurilor intangibile create (art. 5 alin (1), litera b) „...în lipsa unei prevederi contractuale contrare”) și absența unor reglementări juridice privind „misiunea inventivă”, care nu a stimulat formarea în rândul inventatorilor salariați a unui current de opinie, ca bun negociator. Conducerile unităților economice ar trata pe salariatul

care ar pretinde negocierea prețului, la încheierea contractului de aplicare a invenției, conform prevederilor art. 5, alin (5) al Legii 64/1991, ca o atitudine nerecunoscătoare față de unitatea la care este angajat.

În anul 2005, prin Legea nr 280 din 5 octombrie 2005, s-a avut grijă să se aprobe Ordonanța de Urgență a Guvernului României nr. 100/2005, privind asigurarea respectării drepturilor de proprietate industrială a titularului. Ordonanța a fost adoptată pentru a reglementa măsurile, procedurile și repararea daunelor în scopul asigurării respectării drepturilor de proprietate industrială prin combaterea fenomenului de contrafacere. Așa s-a transpus în legislația română „Directiva nr. 2004/48/CE a Parlamentului European și a Consiliului European din 29 aprilie 2004.

Legea nr. 280 din 5 octombrie 2005 a fost completată prin Legea nr. 214/24 octombrie 2008, asigurându-se astfel aplicarea de măsuri compensatorii pentru repararea daunelor provocate persoanelor titulare ale unui drept de proprietate industrial, protejat printr-un brevet de invenție, acordat de statul român, precum și succesorilor lor în drepturi, în perioada 6 martie 1945 - 21 ianuarie 1992. Adoptarea acestei legi (Legea nr. 214/24 octombrie 2008) a fost o necesitate, deoarece prin această lege s-a conferit, în sfârșit, titularului unui brevet de invenție sau succesorului său în drepturi recunoașterea dreptului exclusiv de exploatare a invenției, drept care trebuie să fie recunoscut și apărut de stat. Conform acestei legi, toți inventatorii, sau succesorii lor în drepturi, cărora li s-a aplicat în economie invențiile create, fiind fie titulari de brevet, fie posesori ai unuia sau a mai multor „certIFICATE de inventator”, se pot adresa justiției (tribunalul competent fiind Tribunalul București) pentru a și se recunoaște drepturile materiale care li se cuveneau prin efectele economice create prin aplicarea respectivelor invenții.

Cadrul juridic creat prin această lege asigură condiții pentru implementarea invențiilor, adică pentru realizarea unuia dintre obiectivele devenirii statului nostru ca partener și membru al Uniunii Europene și nu a condițiilor de inovare din România, în general. Alinierea la sistemul juridic European, nu înseamnă că trebuie pierdut din vederea aspectele specifice ale creativității tehnice românești.

Economia modernă bazată pe cunoaștere, cu noul stil de conducere - managementul cunoștințelor -, va permite punerea în valoare a capitalului intelectual prin participarea conștientă la desfășurarea activității într-un nou mediu social, cel al coparteneriatului și stimularea activității creative prin măsuri clare de constituire a parteneriatelor industrie-cercetare, care trebuie să devină o realitate și în țara noastră.

În loc să fi propus dezvoltarea unor parteneriate bazate pe contracte pe termen lung încheiate între firme industriale și unități de cercetare, „Strategia Națională în Domeniul Cercetării, Dezvoltării și Inovării pentru

perioada 2007-2013” ar fi trebuit ca în centrul acțiunilor de susținere a inovării să se situeze „cofinanțarea proiectelor de cercetare precompetitivă inițiate de către firme, în special a acelor care presupun colaborarea cu universitățile și institutele de cercetare”.

Obiectiv actual al politicii noastre naționale, integrarea europeană nu se va putea realiza dacă România nu se va transforma într-un partener credibil, cu o economie în dezvoltare, bazată pe inovare, prin valorificarea potențialului creativ, iar această valorificare se va putea realiza numai dacă creatorii vor dispune de condiții de lucru care să le ofere certitudinea că pot participa la realizarea obiectivelor propuse și că activitatea lor creativă va fi evaluată în mod obiectiv (Legea nr. 214/24 octombrie 2008 constituită numai un început în acest sens).

Nerealizarea unei politici naționale de inovare tehnologică activă, în perioada imediat următoare, ar putea conduce la scoaterea țării noastre din circuitul schimburilor internaționale și la transformarea României numai într-o piață de desfacere [44]. Avem nevoie de formarea unei noi mentalități și de o cultură a inovării, care să conducă la un sistem național de inovare capabil să funcționeze la parametrii maximi în folosul societății românești.

3. Implementarea invențiilor după 1990

Pentru ca o invenție să fie aplicată ea trebuie să îndeplinească o serie de caracteristici și funcții patrimoniale impuse de piață.

Invenția de bază sau primară, de cele mai multe ori, nu intră imediat în producție (cca. 2...5% sunt aplicabile imediat), ea parcurge noi trepte ale saltului inovativ, până la cea performantă – surmontabilă. De obicei, cheltuielile de dezvoltare privind parcurgerea lanțului inovativ le suportă titularul, după realizarea transferului tehnologic (atât costurile CDI, cât și cele privind brevetarea treptelor intermediare).

După anul 1990, chiar și firmele care continuau să producă cu tehnologii românești brevetate, prin pierderea piețelor de desfacere, au trecut pe tehnologii străine, care deși nu erau performante acestea asigurau piața.

Ne-am trezit după 1990 într-o țară bogată cu oameni săraci, care a condus la multe fărâdelegi, replica zilei fiind “acum sau niciodată”.

Pot da un exemplu, din activitatea mea: până în 1990 aplicam la TEHNOTON Iași 18 invenții, iar la ELBA Timișoara 9 invenții. În mai puțin de 10 ani, cele două întreprinderi au schimbat foarte des conducerea, apoi s-au privatizat, iar pe fondul unei concurențe pe piața internă a produselor mai ieftine, au trecut la schimbarea liniilor de fabricație pentru alte mărfuri, fără studii riguroase de fezabilitate și marketing. Linia de

condensatoare de la TEHNOTON, care nu avea decât 10 ani de exploatare este vandută la fier vechi, la fel și cu liniile de baterii de la Timișoara, fiind înlocuite cu aragaze sau alte produse care îmagazinau mai puțină creativitate.

Mai grav, finanțările cu cercetarea și proiectarea au fost diminuate drastic, multe instituții și centre s-au închis, iar specialistii au emigrat în străinătate. Cei mai puternici români în cercetarea mondială s-au desavârșit pe alte meleaguri (ex. Claudiu T. SUPURAN - 1.311 titluri ISI (1.157 lucrări și 154 invenții), hirsch 94, 37.465 citări; Virgil PERCEC - 912 titluri ISI (885 lucrări și 27 invenții), hirsch 90, 34.169 citări; Alexandu BALABAN - 722 titluri ISI (631 lucrări și 81 invenții), hirsch 50, 10.584 citări).

La noi, cei mai puternici cercetatori nu depășesc 500 de lucrări, cu hirsch sub 50, iar în invenție, am avut până anul trecut o excepție Dorel CERNOMAZU - 293 invenții ISI (Derwent Innovation Index)/365 ESPACENET din cele peste 480 de invenții brevetate în România (considerat pe drept cuvânt cel mai mare inventator român al tuturor timpurilor, mai puternic decât Gogu CONSTANTINESCU - 374 brevete și Henry Coandă 331 brevete).

Universitățile și academiile sunt sediile marilor descoperiri, pe când centrele de cercetare de profil și firmele cu producție de bunuri elaborează și dezvoltă noi produse și tehnologii.

Un profesor universitar este legat foarte mult de activitatea de mentor, el formând inventatori. Pentru acesta foarte importante sunt citările și recunoașterile internaționale, banii fiind pe locul secund.

Subsemnatul, are 365 titluri ISI (240 lucrări ISI și 125 invenții), din cele peste 1050 total titluri, din care 170 de invenții brevetate în România și R. Moldova, pentru care am primit peste 550 medalii și 175 distincții sau premii. De fiecare dată am fost adeptul lucrurilor bine făcute, dorind să fiu etalon sau referință, reprezentativ pentru domeniu, școală și țară.

Astăzi mai am în producție mai puțin de 10 invenții, fără a le pune la număr pe cele dezvoltate cu doctoranzii, ca metode și tehnici noi de investigare, folosite în finalizarea unor teze sau teme de cercetare, pe care le aplic în propriile laboratoare.

În ultimii ani, am încercat să îmi promovez invențiile noi la multe firme și am rămas surprins atunci când am fost întrebat fără jenă, total neprofesionist, câți bani le aduce invenția respectivă? și nu câți bani le-ar costa implementarea sau mai diplomatic: ce eforturi au depus autorii pentru brevetare și câtă strădanie ar trebui pentru noi elaborări, în realizarea invenției performante – surmontabilă. Se știe, că în cadrul unui lanț inovațional, fiecare treaptă până la realizarea invenției performante – care

sigur prin aplicare aduce plus-valoare, trebuie brevetată. Adesea “nepuțința a creat monștri, iar orgoliile prostie”. Acesta este flagelul care lovește din plin astăzi în cercetători și inventatori de valoare, deoarece sunt pline universitățile și centrele de cercetare de “pile”, lipsite de cunoaștere și talent, promovate prin concursuri măsluite.

Comparativ cu marii noștri profesori sau academicieni, am condus un număr mic de doctoranzi (doar 25 - 8 din străinătate și 17 din România), alături de cele 22 teze de Grad I în învățământul preuniversitar, dar experiența ca mentor în unele instituții noi dezvoltate după 1990, apoi cea de director de proiecte de cercetare (117 românești și 6 europene), mentorul a peste 500 de tineri inventatori și editorul unui jurnal ISI, mă îndreptățește să vă prezint următoarele aspecte dure, dar adevărate, despre inventica de astăzi:

România a mai rămas atractivă doar pentru tinerii din China, India, Iran, Iraq, Egipt și țările africane, țări de unde în fiecare an sunt rugat să accept doctoranzi și pe care din rațiuni de imigrare îi refuz (în ultimii ani am acceptat doar Malaezia și în acest caz în co-tutelă, deoarece această țară are un standard de viață mai bun decât România și nu aş avea surpriza de-a suporta diurna șederii doctorandului în România);

La noi, tinerii de valoare nu sunt cuantificați prin producția științifică, ci prin alt fel de sisteme (relații, rațiuni de instituție etc.). Ca exemplu, ultimul Program National de Finanțare a Cercetării, de tip TE, ale cărui proiecte propuse spre finanțate au fost în marea lor majoritate cu destinație sau cu dedicație (cum se poate câștiga peste 500.000 lei pe teme ale căror director de proiect nu are o lucrare ISI, iar producția lui științifică este subnutrită sau mai grav directorul de proiect are vârsta peste 45 de ani sau finanțarea de teme care nu au nimic de a face cu cercetarea românească. Cine sunt evaluatorii acestor teme?, unde este responsabilitatea lor?, nu există jena/frica că acestea pot fi oricând monitorizate și făcute public?....);

Grilele de evaluare sunt elaborate la nivel de instituție, având cote specifice ce acoperă personajul impus și nu cele care ar permite o selecție reală pe valoare, fără a ține cont de nivelul utilizat în universități sau centre de cercetare cu tradiție din Europa;

Se spune foarte adesea că este necesară introducerea urgentă în evaluare a grilelor unanim acceptate în Europa și a experților străini, iar la confruntările pentru deciziile finale în panel să fie invitați solicitanții. Nici vorbă. Se anunță chiar de la lansare că evaluarea se definitivează, fără contestație. Când se va înțelege că sunt banii României și nu a unui persoane fizice sau juridice private. Și aceste demersuri ar trebui să fie monitorizate de SRI și DNA, pentru ca atribuirea și cheltuirea banilor să se facă corect;

Finanțarea participării la Saloanele Mondiale de Invenții este făcută ante evaluare invenții, iar comisiile sunt constituite din persoane, care nu au auzit de invenții sau care nu au implementat în viața lor profesională nicio invenție;

Comisiile de finanțare a manifestărilor științifice naționale și la nivel internaționale sunt formate din membri în CV-ul cărora nu este trecut ca fiind organizatorul unei astfel de manifestări;

Sumele care se acordă nu corespund calității și nivelului de organizare, mai mult, comisiile care acordă finanțarea nu trimite niciun delegat responsabil de buna organizare. De exemplu, din cele 7 ediții ale EUROINVENT, poate cea mai puternică expoziție de invenții și creativitate din țară, care are deja un brand, s-a primit finanțare la trei ediții, sume cuprinse între 5000 și 6000 lei, mult inferioare editării volumului, să nu mai vorbim de costuri pentru medalii, cupe, mape, închirieri săli și dispozitive de prezentare. Cum pot fi promovați inventatorii tineri sau cei în vârstă cu așa sume??? Nu aș dori să amintesc, cât de laborioasă este documentația pentru solicitarea finanțării, aceasta muncă nefiind acoperită nici pentru sume mai mari de 20.000 lei;

Școlile de invenții au fost descurajate atât din lipsa de finanțe și atragerea unui număr mic de invenții spre sfera aplicării industriale, cât și din cauza dezinteresului manifestat de instituțiile abilitate ale Statului.

În învățământul superior în foarte multe cazuri promovarea se face după reguli neonestе, lipsite de etică și deontologie academică (cu scuzele de rigoare că nu se poate generaliza);

În foarte multe facultăți, programele de studii și fișele analitice ale disciplinelor nu sunt făcute pentru student, ci pentru cadru didactic și instituție. Diplomele în loc să fie profesionale, din start sunt sortite eșecului – Diplomă de Șomer. Foarte multe specializări la nivel de licență sau de master sunt descoperite în ceea ce privește suportul pentru cursuri/lucrări practice (nivelul și gradul de noutate preluate din stadiul actual al domeniului, performanța profesională a cadrului didactic, atractivitatea pentru student, reflectarea în cerințele pieței), apoi baza materială, care adesea lasă de dorit.

Trebuie neapărat organizate mese rotunde sau workshop-uri pentru găsirea soluțiilor de ameliorare a situației actuale privind promovarea și implementarea invențiilor, apelând la inventatori cu experiență și la profesori de invenții din universități.

4. Indisponibilitatea unor areale ale cercetării științifice spre activitatea de brevetare

Din dorința de a sublinia vocația, talentul și capabilitatea (efortul) inginerilor în activitatea de inventică, o serie de profesori universitari de la specializările tehnologice reduc potențialul aplicării invențiilor doar în industrie și agricultură [39], neglijând faptul că multe invenții de mare valoare și cu impact pozitiv imediat se aplică în activitățile de cercetare și în învățământ. Sunt multe exemple, dar două sunt edificatoare: dezvoltarea unor noi metode de studiu/investigare științifică și respectiv a tehnicilor aferente. Aceste invenții permit rezolvarea unor obiective contractuale ale temelor de cercetare sau la definitivarea unor teze de doctorat sau masterat, dar și în multe alte domenii conexe (criminalistică, conservarea științifică a bunurilor de patrimoniu cultural și ale naturii, diagnoze și tratamente medicale, geodezie și prospectarea subsolului, în știința mediului la monitorizarea factorilor și a agenților exogeni, în diverse analize in situ, in vitro sau in vivo, cu redarea datelor în timp real etc.).

Acest mod de gândire, imediat după 1990 a fost preluată de specialiștii de la OSIM, în elaborarea noii Legi a invențiilor (Legea 64 din anul 1992), după cum am subliniat deseori, fără a se consulta cu asociațiile profesionale, profesorii de inventică și inventatorii de performanță. Cu toate amendamentele și corecturile făcute până în prezent, această lege se opune Constituției actuale a României, prin faptul că taxează pe inventatori. Este adevărat, există două grupe de invenții care pot fi taxate, cele obținute prin misiune inventivă sau cele realizate în baza unui contract de cesiune. Nu poți taxa invențiile realizate de elevi, studenți, pensionari sau profesorii de inventică, mai ales acele invenții cu mare deschidere spre noi aplicații și impact pe termen mediu și lung.

Mereu suntem întrebați de studenți sau alți tineri, de ce multe invenții rezultate din cercetarea academică rămân nebrevetate? Sunt multe exemple de sinteze, așa-zise fine (obținute prin procedee de înaltă concepție și finețe) din domeniul chimiei anorganice sau organice (exceptând sintezele organice și cele biochimice farmaceutice cu aplicații imediate), apoi multe metode analitice de dozare a elementelor chimice, a unor structuri moleculare sau faze congruente, a unor componenți ai sistemelor disperse, dar și unele rezultate obținute în domeniul depunerilor de straturi subțiri cu proprietăți fizico-structurale, mecanice, optice, magnetice, piezoelectrice, fotovoltalice etc. De asemenea, sunt puține invenții patentate în unele domenii moderne, cum ar fi cel al cercetărilor neuronale și al sistemelor fuzzy, apoi cel de

genetică moleculară și cel privind noi proceduri de tratare a unor afecțiuni. Acestea fac obiectul doar a unor publicații, recunoscute în citări prin valoarea lor științifică. Sunt sigur că un procent foarte mare dintre acestea, revendică un grad de noutate absolut și formează domeniul actual de cercetare, care prin analiză și sinteză, ca stadiul ultim de realizare, permite elaborarea unor invenții noi.

Este o mare greșală, cu multe prejudicii, a se considera creativitatea tehnologică, așa-zisă inginerească, ca fiind segmentul major al geniului creator din domeniul cercetării, dezvoltării și inovării, care conform Constituției ar trebui susținută și protejată de Stat.

Răspunsul la întrebarea de mai sus (de ce, pentru multe rezultate obținute în cercetarea științifică, revendicabile prin grad de noutate absolut, nu se solicită brevetarea?) poate fi regăsit și în faptul că acestea nu aduc bani autorului și nici nu au efecte de plus-valoare imediate, cu toate că deschid noi direcții de cercetare și pun bazele unor noi invenții și chiar permit noi descoperiri, apoi slaba susținere financiară a cercetării academice naționale și multele taxe aplicate pentru brevetare (taxe de înregistrare, de analiză preliminară, de analiză de fond, de tipărire și eliberare, de protecție etc.).

Consider că autorii care dispun de rezultate deosebite obținute în cercetarea științifică, revendicabile, nu depun la OSIM dosar de invenție și pentru faptul că la noi în țară brevetarea se face după 4-7 ani, perioadă mult prea mare pentru a-și face efectul diseminării și recunoașterii ca stadiul actual al cercetărilor. Mai mult, reglementările naționale privind definitivarea tezelor de doctorat în trei ani nu permite ca invențiile să se fie luate în calcul, drept contribuții personale. Mai mult, nu pot fi luate în calcul în evaluările profesionale invențiile nebrevetate. De aici, reducerea apetitului pentru invenții atât la tineri, cât și la universitari și cercetătorii din sistemul academic. Din această cauză, adesea, specializările științifice, dar și multe dintre cele tehnologice, se rezumă la cercetarea fundamentală. Lipsa unui suport financiar de la Stat și a grilelor de evaluare profesională, unanim acceptate internațional, fac ca cercetarea românească să fie diminuată, adesea redusă la minim sau mimată.

O altă întrebare firească pentru cei din sistemul academic: de ce în prezent universitățile din România nu atrag pe cei mai valoroși absolvenți?, De ce acestea nu se regăsesc în topul marilor universități din lume? De ce concursurile de ocupare a posturilor vacante sau de obținere a finanțării de proiecte nu se fac după grilele unanim acceptate și cu evaluatori recunoscuți în domeniu, bineînțeles din alte universități de la noi sau din străinătate? Când salariile celor din învățământ se vor alinia la nivelul celor din Europa? Când condițiile de muncă și infrastructura de cercetare va fi la fel ca în

țările comunitare (UE)? Cât timp va mai dura până când nu vom mai auzim că suntem un popor sărac într-o țară bogată și cu o istorie de peste 2000 de ani, dar ce folos, tinerii de valoare bat la uși straine?.

Este foarte greu, ca la o anumită vârstă și experiență, să fii apostrofat, de indivizi fără o cultură a unui domeniu (ca să nu spun „fără de neam și țară”), cu întrebarea pentru ce mai muncesc unii?, pentru ce se mai luptă?, de ce sunt necesare atâtea recunoașteri?, la ce mai folosește faptul că încă se scrie istorie?, când politicul și geosistemele actuale nu le iau în seamă. Oare ce vom oferi generațiilor viitoare, când tinerii noștri sunt debusolați și iau calea pribegiei!!!

Mai greu, este atunci când cei care sunt plătiți de la buget și trebuie să apere valorile naționale, desconsideră munca celor din subordine, dându-i la oparte sau cei puși să evalueze rezultatele muncii de creație, ostentativ o anulează.

Am acum în minte un fapt de care sunt puternic revoltat. După mulți de ani de inventică, am luat act de respingerea nefondată profesional a două invenții. Motivul invocat nu-l voi relata din anumite considerente juridice (Hotărârea de respingere a fost contestată și se așteaptă soluționarea acesteia). Este pentru prima oară, când referenții celor două dosare de brevetare, devin oponentii invenției, fără a prezenta, în hotărârea de respingere, invențiile care se opun revedicărilor, ci doar motivația că o persoană de specialitate în domeniu care ar fi avut acces la lucrări și invenții ar fi ales fără nici un efort inventiv soluția respectivă (motivare care, insuficient justificată, se regăsește în Legea 64/1992), cu toate că invenția revedica elemente absolut de noutate. Mai mult, cei doi referenți nu au prezentat Raportul de cercetare internațională cu documente relevante, selectate din stadiul actual al cunoașterii, în care să se evalueze oportunitatea citărilor făcute de autor și respectiv de referent, așa cum este uzanța în toate oficiile de patentare. De-a lungul anilor, atunci când nu s-a reușit să se pună bine în valoare o revendicare, au existat foarte mulți referenți (atât din țară, cât și din străinătate), care stăpâneau bine domeniul și, care fără să fie motivați de autor, au venit în întâmpinare cu sugestii constructive pentru a lua hotărârea de acordare a brevetului de invenție. Oficiile de patentare având obligația profesională de a acoperi prin brevetare potențialele revendicări și de a îmbogați Fondul Național de Invenții.

5. Opinii privind redresarea inventicii românești

5.1. Dialogul dintre OSIM și ONG-uri

Deseori, membrii Forumului Inventatorilor Români au discutat o serie de aspecte legate de redresarea inventicii românești și au încercat prezentarea lor la OSIM. S-au făcut multe antecamere, cu timpi mari de așteptare, ca în final să nu se obțină nici un rezultat. Pentru a păstra tradițiile inventicii românești ar trebui să existe un dialog continuu între FIR și alte instituții profesionale neguvernamentale cu OSIM-ul. Lucru încă nerealizat. Principalele aspecte care necesită realizarea unui astfel de dialog interactiv, sunt:

- identificarea de soluții pentru stimularea brevetării și patentării invențiilor românești;

- organizarea periodică de întâlniri sau mese rotunde cu profesori de inventică sau inventatori de elită în vederea elaborării unui model de redactare a invențiilor diferențiat pe tipuri de brevete și a unor criterii folosite în evaluarea lor patrimonială și clasarea pe grupe privind costurile de transfer tehnologic și de protecție industrială;

- reducerea duratei de analiză sub 1,5 ani pentru o diseminare optimă și valorificarea scientometrică adecvată;

- organizarea în parteneriat de saloane și târguri de invenții;

- acordarea de premii și distincții anuale, cu fonduri atrase expres de la Bugetul de Stat;

- acordarea de sprijin guvernamental/ministerial pentru dezvoltarea școlilor și cercurilor de inventică, la nivel de liceu, facultate, comunitate, instituție etc.;

- elaborarea unei monografii cu contribuții românești deosebite în tehnică și știință, bazată pe invenții autohtone;

- editarea de manuale de inventică, diferențiate pe nivele de învățământ;

- organizarea de secții muzeale sau să editeze exemple (copii) cu invenții pentru etalare în cadrul muzeelor naționale de tehnică și cele de cultura și civilizație a poporului român;

- să se realizeze, cu experți proprii sau acceptați din instituții academice, clasificarea patrimonială a invențiilor, imediat după acordarea brevetului de invenție autorului;

- elaborarea unei metodologii de evaluare, prin stabilirea grilelor și cotelor de clasare a invențiilor pe baza studiilor de fundamentare socio-economică și tehnico-științifică (efectuate de inventator/aplicant), inclusiv prin abordarea bazelor de date internaționale/bazelor scientometrice;

realizarea transferului tehnologic prin licitare (pe baza cotei financiare obținute de la Bugetul de Stat) pentru preluarea și aplicarea invenției în cadrul unui centru sau institut de cercetare, respectiv la societățile comerciale interesate, care apoi să devină titularul invenției respective;

modificarea metodologiei abordării și dezvoltării invențiilor din fondul secret pe cele două nivele, Secret de Stat și Secret de Serviciu, conform sistemelor actuale de clasare.

să se redacteze BOPI la cerințele ISI Thomson (Derwent Innovation Index), pentru o mai bună vizualizare a citărilor din brevetoteca românească;

să se elaboreze o nouă legea invențiilor pentru cele două forme de protecție: proprietatea intelectuală (prin acordarea Certificatului de autor sau a Brevetului, care conferă dreptul de autor asupra revendicărilor invenției) și a proprietății industriale (prin acordarea Patentului sau a licenței de aplicare titularului), cuprinzând și metodologia de transfer a proprietății intelectuale de la autor la aplicant;

5.2. Observații și întrebări ridicate de inventatori în ultimi ani

Întrucât, încă de la promulgare, Legea 64/1991 a fost continuu criticată, chiar și în forumul Academiei Române [44], fiind doar amendată și modificată superficial, inventatorii se întreabă de ce nu se iau măsuri organizatorice pentru a se elabora o lege coerentă valabilă pentru secolul XXI, care să sprijine activitatea de inventică și să sporească rata surmontării invențiilor pe piața românească și străină.

De curând, după ce ani la rând Legea invențiilor din țara noastră a fost des amendată și modificată, a apărut Legea 83/2014 privind invențiile de serviciu, care sigur va avea aceeași soartă, ca și Legea modelului de utilitate, introdusă în multe țări și apoi abandonată. În elaborarea ei nu s-a solicitat contribuțiile profesorilor de inventică, ale inventologilor și inventatorilor de elită din țara noastră. Conform afirmației unor inventatori, s-a dorit exploatarea umilitoare a inventatorilor români prin aplicarea unui sistem antiromânesc și neconstituțional. În ultimii 26 de ani Legea 64/1991 a desființat școlile de inventică și i-a transformat pe inventatori în adevărate “cenușarese”.

Câteva exemple de întrebări și opinii recente:

Adesea se reclamă, ca fiind o mare “bălbă”, a actualei legi a invențiilor, formularea activității inventive și anume: o invenție este considerată ca implicând o activitate inventivă dacă, pentru o persoană de specialitate, ea nu rezultă în mod evident din cunoștințele cuprinse în stadiul tehnicii (oare o invenție nu poate fi absolut nouă, fără a exista în stadiul

tehnicii?) si nu trebuie să fie posibil pentru un specialist cu competențe obișnuite să realizeze invenția printr-un exercițiu de rutină (ce se înțelege prin exercițiu de rutina?, oare nu dintotdeauna activitățile de cercetare-dezvoltare-inovare sunt creative?!).

Această formulare este adesea folosită de referenți în scopul respingerii unei invenții fără a fi necesară o justificare riguroasă. Sunt multe exemple, care fac obiectul unor respingeri de notorietate.

În acest caz, ar fi fost suficiente doar formulările:

“se admite implicarea unei activități inventive dacă invenția are ca obiect un material, sistem, metodă sau procedeu analog, care realizează un efect tehnic nou, sau când prin acestea se obține de exemplu o substanță cu calități noi, superioare, ori dacă materiile prime sau procesele de prelucrare sunt noi, chiar dacă efectele tehnice obținute sunt identice;

să fie susceptibilă de aplicare în practică (o invenție este considerată ca fiind susceptibilă de aplicare, dacă obiectul său poate fi realizat sau utilizat într-un domeniu dat, inclusiv în cercetare). De asemenea, o cerere de brevet trebuie să se refere fie la o singură invenție, fie la un grup de invenții legate între ele, astfel încât să formeze un sistem inventiv general sau un lanț inovational, cu alte cuvinte, invenția de bază sau primară trebuie să fie unitară și să permită, nu în sensul clonării, realizarea de invenții complementare sau derivate.

O altă întrebare foarte des pusă de inventatori: de ce OSIM-ul impune o perioadă foarte mare până la acordarea brevetului de invenție, când se dispune de sistemul informațional modern și internet?

În unele țări se brevetează în minim 6 luni (Iraq), iar în altele, maxim un an și jumătate. La noi sunt invenții nebrețate încă după 5 sau 6 ani, perioadă cât stau la “secret”, nefiind diseminate și nici preluate în bazele scientometrice internaționale.

Un alt lucru des ridicat este cel legat re-analizarea și revizuirea următoarelor aspecte:

a. tipurile sau categoriile de invenții brevetabile:

sinteza de noi molecule (materiale), cu compoziție structură și aplicații noi (modificarea compoziției chimice a unui produs sau a proporției de combinare);

asocierea a două sau mai multe soluții cunoscute, cu efecte sau aplicații diferite sau aceleași și superioare;

modificări dimensionale ale unui obiect cunoscut, care conduc la un efect tehnic superior în comparație cu soluția existentă;

crearea de noi funcțiuni ale unui obiect cunoscut;

înlocuirea cu alte materiale în alcătuirea unui produs cunoscut sau folosite într-un procedeu de fabricație cunoscut;

înlocuirea unui element component dintr-un dispozitiv, mașină sau instalație;

modificarea ordinii operațiilor și fazelor în procese tehnologice;

modificarea schemei de principiu (caracteristice) sau de funcționare (cinematică/electronică/hidraulică/fluidică/hidrodinamică/de automatizare, reacția chimică, emisii radiative și interacțiile lor cu obiecte in vitro sau in vivo, interacții câmp-material sau între câmpuri etc.).

Noi soiuri de plante (specii sau hibrizi), noi specii de animale (hibrizi, mutanți etc.).

În legătură cu aceste tipuri, se dorește armonizarea lor cu legislațiile din țările cu o dinamică mare în brevetarea invențiilor: Japonia, Anglia, China, Rusia, Olanda etc.

b. tipurile de produse inovative, care nu sunt considerate invenții:

- programele de calculator;
- algoritmi de lucru în aplicații de calcul;
- jocuri sportive, ca sistem și mod de abordare;
- metode analitice de determinare a compozițiilor chimice;
- rețete culinare, cu materii prime standard etc.

Și în acest caz rebuie lucrat mult prin armonizare cu metodologiile de patentare și legislația din alte țări și nu neapărat cea impusă de OMPI.

Ținând cont de ultimul atribut din formula serială atribuită inventatorului de profesie: concepe sau crează tehnica (inventatorul pe lângă faptul că cunoaște tehnica, conduce tehnica, produce sau realizează tehnica, inventatorul crează tehnica) aceștia fac parte din grupul creatorilor de bunuri materiale și spirituale.

În acest sens, este o mare greșală și cu multe prejudecii, a nu se considera creativitatea tehnologică, ca fiind segmentul major al geniului uman (a nu se uita marile realizări....) din domeniul mare al creativității și care conform Constituției ar trebui să fie susținută și protejată de Stat.

Mereu sunt întrebat de tineri, de ce sunt așa de multe taxe de brevetare, în condițiile în care OSIM-ul este instituție guvernamentală, cu susținere financiară de la Bugetul de Stat.

Răspunsul ar trebui să-l dea OSIMUL-ul, care într-adevăr poate percepe taxe pentru mărci, modele și desene industriale, dar și pentru invențiile care intră imediat în producție sau în cazul când sunt realizate prin misiune inventivă sau contract de cesionare și aplicabile în primii 5 ani de la brevetare. Nu ar trebui să fie taxați elevii (maxim 100 lei bursă), studenții (maxim 200 lei bursă), doctoranzii (maxim 700 lei bursă), pensionarii, persoanele fizice fără contract de muncă, profesorii de inventică (cei care formează continuu noi inventatori, dintre care cei tineri nu depășesc 1600 lei salar) etc. și nici invențiile care nu se aplică pe scară largă (de exemplu:

metode și tehnici aferente de investigare științifică, revendicabile prin gradul lor de noutate, folosite în finalizarea tezelor de doctorat, a temelor de cercetare etc. și care sigur formează baza de documentare a stadiului actual pentru noi invenții).

Adesea tinerii ridică o serie de întrebări, dintre care una foarte des: de ce, pentru multe rezultate obținute în cercetarea științifică, revendicabile prin gradul de noutate absolut, nu se solicită brevetarea? Răspunsul poate fi regăsit și în faptul că acestea nu aduc imediat bani autorului și pentru faptul că nu au un efect de plus-valoare decât după un timp oarecare, cu toate că deschid noi direcții de cercetare și pun bazele unor noi invenții sau permit noi descoperiri. Un alt răspuns îl regăsim în slaba susținere financiară a cercetării academice naționale și în taxele mari aplicate pentru brevetare (taxe de înregistrare, de analiză preliminară, de analiză de fond, de tipărire și eliberare....).

Legat de acest lucru, universitarii sunt mulțumiți profesional atunci când le este citată o invenție personală, mai ales în teze de doctorat sau de către invenții ale tinerilor. Invențiile, oricare ar fi tipul lor, alături de lucrările științifice și cele monografice reprezintă zestrea unui autor. Oare ce mulțumire mai mare poate avea un universitar?

În procesul de inovare, vorbim adesea de lanțul inovațional, când trebuiesc brevete din necesități de protecție atât prima verigă – invenția primitivă sau de bază, cât și celelalte, până la veriga „n-1” sau chiar „n”(cea „performantă” sau „revoluționară”). În condițiile actuale de taxare a brevetării, ce sume ar trebui să alocă un inventator în acest caz?

O altă problemă des ridicată este cea a protecției separate a proprietății intelectuale de cea industrială fie prin legi diferite, fie prin aceeași lege, dar bine direfențiate juridic.

Brevetarea unei idei, implementabile imediat sau pe termen lung, permite ca aceasta să fie utilizată de inventator sau de un alt autor în dezvoltarea unor cercetări noi, fără ca primul să-și piardă calitatea de inventator.

De aici și necesitatea elabărării a două legi de protecție sau cuprinderea în una singură a celor două tipuri de protecție, diferențiate juridic și anume:

- dreptul de autor prin acordarea Brevetului de invenție sau Certificatului de autor, ce revendică gradul absolut de noutate al produsului inovativ prin care se realizează protecția proprietății intelectuale a autorului, care prin brevetare este preluată în Fondul Național de Invenții, ca sistem patrimonial peren, fără a se pune problema scoaterii ei de sub protecția intelectuală;

- licența de aplicare prin acordarea Patentului titularului, în urma contractului de cesionare sau a transferului tehnologic a proprietății intelectuale către acesta (aplicant), care ia forma proprietății industriale; patentarea putând să acopere un areal geografic pentru o perioadă prestabilită, de 10 sau mai mulți ani, cu posibilitatea de prelungire și cu admiterea formei de scoatere de sub protecția industrială, la căderea din drepturile de patentare.

Pentru brevetare se vor aplica taxe minime, care pot include doar documentarea și tipărirea, în schimb la patentare se vor aplica taxe pentru elaborarea patentului, pentru transfer și respectiv pentru protecție, în funcție de tipul invenției, de eficiența sa economică, de rata de absorbție în economie și de inventator (aport, poziție profesională, raport de muncă etc.).

Invenția trebuie să rămână prin Brevet românească, să nu se mai re-breveteze, ci după patentare pe baza contractului de transfer tehnologic să poată fi re-patentată ori de câte ori este solicitat acest lucru de către diverși aplicanți din țară sau din străinătate. Demersul de brevetare, alături de cel de patentare, să fie efectuat tot de către Oficiul de Stat pentru Brevete și Mărci.

Legiferarea celor două tipuri de protecție ar elimina o serie de aspecte, devenite de notorietate:

Un caz mai vechi, este cel al invenției inginerului român Ion BAZGAN care, după ce a fost brevetată în țară, a fost patentată în America, unde a fost exploatată foarte mulți ani, fără ca autorul să fie recompensat financiar (mai mult, americanii au vândut-o și rușilor, care au folosit-o până de curând la Baku);

Un caz recent, cel al fizicianul Eugen PAVEL autorul Hyper CD-ROM-ul un sistem de stocare a datelor prin înregistrarea informației în „straturi ultrasubțiri” utilizând așa-numitul „fenomen al extincției controlate a fluorescenței”, care teoretic are capacitatea de stocare de peste 10 terabiti. Culmea, Hyper CD-ROM-ul după brevetarea în România a fost re-brevetat în 21 de țări (Statele Unite, Canada, Japonia, Israel și 17 țări din Europa), dar nu se aplică nicăieri.

Istoria este plină de numeroși oameni de știință care au fost pionierii diverselor idei valoroase, de care noi beneficiem din plin azi și care la timpul respectiv nu au reușit să și le protejeze. Mai mult, acestea au devenit adevărate surse de inspirație pentru alte idei. Se știe că, atunci când oamenii de știință nu reușesc să-și controleze ideile prin protecția acestora ca proprietate intelectuală, ei pierd foarte mult pe cele trei planuri: profesional (lipsa recunoașterilor), financiar (ratarea oportunităților de finanțare) și ca persoană fizică (prieteni sau relații întrerupte).

Prin protecția separată a celor două forme de proprietate a unei invenții, sigur s-ar stopa fenomenul prin care diverse persoane fizice sau juridice să profite de inventatori și de oamenii de știință prin aplicarea ideilor ne brevetate sau prin re-brevetarea după scoaterea de sub protecție.

6. Concluzii

În lucrare s-a avut în vedere o serie de opinii ale inventatorilor români privind situația actuală a invenției românești, cu discutarea critică a modului de conlucrare dintre instituțiile neguvernamentale și cele preocupate de activitatea de cercetare, dezvoltare și inovare din țara noastră. Se au în vedere influențele privind sistemul actual geopolitic, asupra invențiilor naționale din UE, mai ales cele cu privire la cele două proprietăți legate de produsele obținute în activitatea de creație tehnică (proprietatea intelectuală și cea industrială). De asemenea, se prezintă misiunea școlilor naționale de invenție. Se au în vedere influențele privind sistemul actual geopolitic, asupra invențiilor naționale din UE, mai ales cele cu privire la cele două proprietăți legate de produsele obținute în activitatea de creație tehnică (proprietatea intelectuală și cea industrială). De asemenea, se prezintă misiunea școlilor naționale de invenție.

Referințe bibliografice

- [1] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. II.*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, vol. 20, nr. 1, 2014, 75-85;
- [2] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. I.*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, 19, nr. 4, 2013, pp. 82-86;
- [3] I. Sandu, N. Volovăț, A.V. Sandu, *Actual aspects for encouragement of technical creativity*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, 16, nr. 3, 2010, pp. 86 – 92;
- [4] I. Sandu, N. Volovăț, I.G. Sandu, *The harmonization on inventions law for the protection of both the intellectual and industrial properties*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, 16, no. 2, 2010, pp. 107 –113;
- [5] I. Sandu, *Generating Factors of the Creative Process*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, 15, nr. 4, 2009, pp. 73 – 80;

- [6] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (II)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 14, nr. 3, 2008, pp. 86 – 94;
- [7] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (I)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 14, nr. 2, 2008, pp. 92– 97;
- [8] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical efects involved in inventics. (II)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 13, nr. 4, 2007, pp. 68 – 74;
- [9] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical efects involved in inventics. (I)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 13, nr. 3, 2007, pp. 53 – 61;
- [10] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (V)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 13, nr. 2, 2007, pp. 100-104;
- [11] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (IV)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 13, nr. 1, 2007, pp. 110 – 113;
- [12] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (III)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 12, nr. 4, 2006, pp. 92 - 96;
- [13] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (II)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 12, nr. 3, 2006, pp. 99 - 104;
- [14] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (I)*, **INTELLECTUS**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, 12, nr. 2, 2006, pp. 93 – 98;
- [15] I. Sandu, *Inventica românească reflectată în bazele internaţionale de date Derwent Innovations Index şi Espacenet*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context (International Workshop EUROINVENT)**, Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 29-34;
- [16] A. Stanila, *Relaţia între inventică şi politic. Legătura indisolubilă dintre creativitatea tehnică, orânduirea socială şi progresul tehnic*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context (International Workshop EUROINVENT)**, Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 21-34;
- [17] A. Stanila, *Inventica românească încotro?*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context**

- (**International Workshop EUROINVENT**), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 45-54;
- [18] A. Stanila, *Exemplu de Proiect Program pentru pregătirea superioară a inginerilor prin discipline specifice INVENTICII*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context (International Workshop EUROINVENT)**, Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 55-66;
- [19] S. Cocos, **A,B,C-ul protecției și valorificării proprietății industriale**, Ed. ROSETTI, București, 2004;
- [20] R. Pârvu, L. Oprea, M. Dinescu, M. Mănăstireanu, V. Florescu, (editori și traducere) **Introducere în proprietatea intelectuală**, Ed. ROSETTI, București, 2004;
- [21] N. Olson, **Introducation in Intellectual Property Law**, International Bureau of WIPO/CNR/S/93/1, 1993
- [22] * * *, **The Elements of Industrial Property**, International Bureau of WIPO/CNR/S/93/1, 1993;
- [23] F. Smith, **Introduction to Patent Law and Practice: The Basic Concepts**, International Bureau of WIPO Publ. No. 672(E), 1989;
- [24] * * *. **Different titles of Protection for Invention**, International Bureau of WIPO/LAC/CCS/889/2, 1989;
- [25] * * *. **General Aspects of Industrial Property**, International Bureau of WIPO/IP/THR/91/1, 1991;
- [26] * * *. **Other Elements of Industrial Property**, International Bureau of WIPO/ISIP/86/4, 1986;
- [27] * * *, **Introduction to Trademark Law and Practice**, International Bureau of WIPO Publ. No. 653(E), 1993;
- [28] A. Stanila, **Inițierea în inventica**, Ed. Cermi, Iași, 2013;
- [29] V. Belous, **Inventica. Bazele creației tehnice și ale protecției industriale**, Vol.1. Inst. Politehnic Iași, 1984.
- [30] V. Belous, **Creația tehnică în construcția de mașini. Inventica**, Ed. Junimea,Iași, 1986.
- [31] V. Belous, **Manualul inventatorului. Sinteza creativă în tehnică**, Ed. Tehnică, București, 1990.
- [32] V. Belous, **Inventica**, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1992.
- [33] T. Iclănzan, H. Popa, **Inventica și ingineria valorii**, Universitatea Politehnica Timișoara, 1995.
- [34] G. Nagîț, L. Slătineanu, **Bazele creației tehnice. Îndrumar de laborator**, Ed. Universității Tehnice “Gheorghe Asachi”, Iași, 1998.

- [35] G. Nagîț, **Tehnici și metode pentru stimularea creativității**, Ed.Tehnica-Info, Chișinău, 2001.
- [36] N. Seghedin, **Analiza și sinteza structurală creativă a mecanismelor de strângere multiplă** (ISBN 973-8048-95-8), Ed. Tehnopress, Iași, 2002, 208 pag.,
- [37] N. Seghedin, **Aplicații în creația tehnică**, Ed. Performantica, Iași, 2008, 200 pag
- [38] N. Seghedin (coordonator), **Cod bune practici privind diseminarea cunoștințelor de proprietate intelectuală în 7 universități din România**, Ed. Asachi, Iasi, 2009.
- [39] B. Plahteanu, *Invenția elaborată și protejarea ei în România, ca produs de proprietate industrială – brevetul de invenție*, **TEHNOCOPIA** (ISSN 1857-3843), 1(6), 2012.
- [40] K. Merits, P. Heising, J. Vorbeck, **Knowledge Management. Concepts and Best Practices**, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2010.
- [41] S. Pugh, D. Clausing, R. Andrade, **Creating Innovative Products Using Total Design** (ISBN 0-201-63485-6), Addison Wesley Longman, Chicago, Illinois, 1996,
- [42] S. Pugh, **Creating Innovative Products Using Total Design**, Addison-Wesley Inc., 1996.
- [43] G. Voland, **Engineering by Design**, Addison-Wesley Inc., Chicago, Illinois, 1999.
- [44] Ș. Iancu, *Procesul inovării și stimularea activității creative*, **Nestemate ale cercetării științifice românești, Al II-lea Congres Național al Cercetătorilor și Inventatorilor din România**, 11-12 dec. 2008, București, Centrul de Cercetări pentru Materiale Macromoleculare și Membrane, 2008, pp. 22-25.
- [45] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *Atitudini si reflectii privind inventica românească*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (Euroinvent, International Workshop), Ed. PIM, Iasi, (ISBN: 978-606-13-2474-3), 2015, pp. 413-432.

SOCIAL VULNERABILITY FROM THE PERSPECTIVE OF SOCIAL CONSTRUCTIONISM

Stefan COJOCARU

Alexandru Ioan Cuza University from Iasi,
Department of Sociology and Social Work (Romania)

E-mail: contact@stefancojocaru.ro

Abstract: *These paper shows the types of social vulnerability explained in terms of social constructionism. The research of social problems and hence in that of social intervention model keeps explanations centred on „paradigm deficiency”. Proposed new perspective explains how different types can be defined according vulnerability language used to describe the situation. Appreciative approach carries with it the advantages of such approaches: thus, changing the situation is generated by changing the language. The types of vulnerability proposed by us can be used to refine the interventions in terms of strengths and opportunities.*

Keywords: *Constructionism, vulnerability, social realities, social actions.*

1. Approaching Social Realities and social vulnerability

1.1. Sociological Perspectives in Approaching Social Realities

The issue of vulnerability and that of socially disadvantaged categories are approached from different perspectives, depending on the researcher's position concerning these realities. The entire history of sociology as a scientific discipline has meant focus permanently on constructing the object of study, as well as describing, explaining and interpreting this object from the perspective of the developed sociological theories. A main direction in the development of sociology has been the explanation of various social phenomena, processes and acts by describing and interpreting both the role of the individual in the social environment, as well as the influence of the social environment on the individual. In order to have a larger picture of orientations in sociology, let us carry out an exercise of imagination in which society is seen as a painting done in the pointillist manner, the complete picture being the social reality and the dots – the individuals.

Let us imagine we are looking at the painting from a distance and see only the general picture, without distinguishing every dot that takes part in

the creation of the whole. These are the first directions in sociology, trying to answer the question: What is the relationship between the individual and the society, and what does society mean for the individual? When we observe only the larger picture, we stand in the category of holist perspectives, whose object of study is the study of the macrosocial, of society at large and of existing phenomena seen as a manifestation of the social reality. Sociologism, a current initiated by E. Durkheim, is such an orientation, in which the relationship between the individual and the society are interpreted by placing the accent on the exteriority and the constraining character of social acts in relation to the individual: "... a social act is any kind of act, fixed or not, capable of applying on the individual an external constraint, or an act that is general for an entire given society, having however its own existence, independent of its individual manifestations" [1]. Spencer's organicism is the result of an analogy between society and a live biological organism; Parsons' structuralism (1937) [2] and structural-functionalism, with its postulates, are another two holist perspectives in the interpretation and explanation of the social reality. In the microsocial approaches we, as observers of the social reality, project ourselves into the picture and try to interpret social reality as a result of interactions between individuals. In sociology, this shift in the observer's position marks the transition from holist paradigms to individualist ones (symbolic interactionism, ethnomethodology, sociological phenomenology).

The individual is no longer seen as a mere product of society (as it was in the holist approaches), but instead as a creator of society through the emergence and the aggregation of individual actions. The two extreme perspectives discussed in this exercise help us understand the contexts for the identification of regularities at social level, starting either from the social ensemble or from the individual. In a third perspective, we place ourselves as observers outside the painting, but at an optimal distance from it, so that we can see both the general picture and the individuals (the dots composing the larger image); this perspective is represented in sociology by phenomenological constructivism [3] and by Pierre Bourdieu's structuralist constructivism [4] and its variations. In this approach, the individual is as much a product of society (due to the process of internalising the objective structures of the social world and of constructing habitus), as well as a producer of social reality (through the social praxis).

This exercise was meant to clarify that:

- (1) The study of vulnerability can be defined not only by the object of study, but also by the perspective it is approached from;
- (2) There exist views of the same social reality, constructed differently depending on the data collected;

(3) Sociology is concerned primarily with increasing the accuracy in the observation of social reality, in data collection and facts interpretation;

(4) Any new parading results in the emergence and development of new research instruments and in the construction of new study domains.

1.2. Social Constructionism and the Social Vulnerability

Characteristics of constructionism. Constructionism is a new orientation in sociology, based mainly on Gergen's works printed in the '80s [5] and it designates diverse approaches ale of the way reality can be known and especially how realities can be constructed. There are multiple definitions of social constructionism, due to its very nature, due to the recognition of the multiple realities generated by the diverse interactions between the individuals who construct these realities. By its very nature, constructionism cannot generate a unitary definition, due to the fact that knowledge is socially constructed. This chapter does not aim to treat exhaustively the definitions given to social constructionism, but rather to highlight its essential features and the manner in which they can be used in organisation development, community development and the management of vulnerable and disadvantaged populations [6].

This approach considers that reality cannot be known in itself and asserts the existence of multiple realities constructed in the interactions between individuals. "The inquiry of social constructionism is focused mainly on explaining the processes through which people describe, explain or interpret the world they live in (including themselves)" [5]. Social constructionism is interested in the communication and relations between people and in the process of producing meaning in social interactions. A point of departure is represented by the fact that people, in the same circumstances, are capable of producing very different social constructions of the same reality. Some of the most significant features of constructionism are [7]:

1. Language, communication and discourse are considered means of interaction between individuals who construct multiple realities. "Social constructionism considers that realities are created by people who communicate through language, each of them influencing and limiting the responses of the other. In this approach, the attention is not focused on the individual, but instead on the network of interactions between individuals. This approach is can be used for analysing the ways realities are created within organisations (...) Constructionism is, in our attention, the process through which people construct an image about the problems of the

organisation and the process through which we construct or co-construct together with them a new history, which includes the solutions to the problem" [8]. This means that human organisations represent the various ways in which people define them through explanations, personal understandings brought into the sphere of negotiation with the others.

2. Social constructionism focuses on the relations through which social actors construct realities. "The approach of social constructionism starts from the assumption that the terms people use in order to understand the world are social artefacts, the historical product of exchanges between people" [6][7].
3. This type of approach considers that the subject-object distinction is not productive and generative enough, maintaining a dualism which considers that the subject and the object are independent one from another. "Social constructionism abandons the illusion of the ontological fissure between subject and object and replaces it with an intersubjective reality. Social constructionism believes in the idea that reality is considered an interactive process because people give meaning to their own experiences through constant interaction with the environment" [9] [10]. Cooperrider and associates [8] believe that postmodernism is returning to social theory by the fact that the constructionist theory goes beyond "all the assumptions of the type subject/object, observer/object separation, words seen as instruments, the rigor of discovering immutable models and laws..." [11].
4. Knowledge and social reality are dependent on the social relations and on the negotiation processes between people. In recent years, the sociology of knowledge has refined the approach of social constructionism in order to show that all knowledge of reality is more of a human creation than a mirror of the independent reality. "Social constructionism considers that when we start observing or talking about what is, we, in fact, are constructing a social reality" [7][8].

Typology of social actions. In order to identify the *types of vulnerability* affecting the clients of social services, we must first identify the *types of social actions*. Even though, oftentimes, social vulnerability has been seen as the result of the action of a hostile environment on the individual, we must admit that it can also be viewed as the individual's lack of adaptation to external circumstances. In order to give a more concrete form to this vision, Miftode uses the term *self-vulnerability* [12]. The author

expands the interpretation, by using and explaining terms such as *self-victimisation* [12] and *self-marginalisation* [14]. In order to explain this perspective, we should start from the theory of social action. According to Max Weber, actionalist sociology has as its main topic *understanding the meaning of social action* and thus explains causally its course and effects. For Weber, social action is a human behaviour in which the subjective meaning given by the social actor is developed in relation to the other's behaviour and is oriented by relations.

Therefore, in order to describe, explain and interpret social phenomena, we must understand the subjective aspects of the social actions that result in the apparition and manifestation of these phenomena [13]. "We cannot deal with the phenomena of the social world the way we deal with the phenomena of the natural sphere... We want to understand social phenomena, and we can only understand them from within human motivations, human meanings and purposes, in short from within the categories of human action. Social sciences researchers must ask themselves, thus... what is happening in the mind of the individual person who acts and whose actions have led to the phenomenon under discussion" [15]. In terms of understanding social actions, Boudon states that there are no actions outside rationality. For Boudon there are no irrational actions: "actionalist sociology states that, in principle, an actor's behaviour is always comprehensible" [16]; going further, he asserts that "in order to explain certain incomprehensible behaviours, many analyses use notions such as «alienation» or «masochism»... most often, all they do is translate either the observer's inability to put himself in the situation of the individual whose behaviour he observes, or his concern for giving his prenotions an objective air" [17].

If we are to understand human actions we must not stop at observing behaviours as an exterior form of manifestation. All behaviours are indicators of actions, which have meanings attached to them. "The concepts that human agents hold cannot be underestimated. Human beings do not just *behave*. They *act*, and their actions take on meaning in a broader social context. Human actions are endowed with meaning and cannot be understood appropriately unless this meaning is captured in concepts. The human behaviour viewed as a sequence of physical movements and human actions carried out with clear motives and intentions may not be the same thing" [16]. Weber identifies four types of actions: (1) rational actions in the teleological sense; (2) rational actions in the axiological sense; (3) traditional actions; (4) emotional actions.

Carrying on the classification by type made by Weber for social actions, Boudon makes a classification of social actions in respect to rationality [16], thus:

- (1) *Utilitarian actions* – those based on a utilitarian rationality, which can be described by the reasoning: “X had very good reasons to do Y, because Y corresponded to X's interest”;
- (2) *Teleological actions*, based on a teleological rationality, expressed through the reasoning: “X had very good reasons to do Y, because Y was the best means for X in reaching their objective they had set”;
- (3) *Axiological actions*, based on an axiological rationality described by the reasoning: “X had very good reasons to do Y, because Y derived from the normative principle Z, and X believed in Z and had very good reasons to believe in it”;
- (4) *Traditional actions*, due to the traditional rationality, expressed through the reasoning: “X had very good reasons to do Y, because X has always done Y and they never had any reasons for doubting this practice”;
- (5) *Knowledge-based actions*, based on cognitive rationality, expressed through the reasoning: “X had very good reasons to do Y, because Y derived from the theory Z, and X believed in Z and had very good reasons to believe in it”.

The attempt to explain the meanings of the term *social vulnerability* from the perspective of the pragmatic side of things, of planning and organising interventions, is hindered by a number of obstacles:

- (1) Vulnerability is a *state of potentiality*, a lack of manifestation in the present time of factors that can, however, result in future marginalisation, disadvantage or other connected phenomena, a mental map of interpretations that are not adequate to reality or to the individual's potential;
- (2) Vulnerability in itself is characteristic not only of certain *populations*; instead, it is characteristic of *every individual* that has certain relations with the external reality, with certain social contexts of individual action; it can be the result of individual interpretations given to such contexts;
- (3) Establishing the criteria for estimating the degree of vulnerability involves a *combination of individual factors with macrosocial factors*, of individual interpretations and interpretations that are constructed collectively;

- (4) There are confusions in the use of the term placed in relation to certain phenomena that can be detected relatively easily: disadvantage, marginalisation and social exclusion.

Social Vulnerability Based on Constructionism. Keeping the lines drawn by Boudon in his typology of social actions [16], we can consider that vulnerability is a form of *social passivity generated by the individual interpretations* of certain situations [13], and can take the following forms:

- (1) *Utilitarianist vulnerability* – the situation in which the individual/group does not sense its own *interest*, or the actions it undertakes are not adapted to it; the individual definitions of certain social situations or contexts constructed by the individual ignore the individual's own interest or deny personal interest;
- (2) *Teleological vulnerability* – the situation generated by the fact that the *means* are not adequate for reaching the established *purpose*, or that the established purpose is inadequate for the available resources; the individual's interpretation of the situation can generate a mental map that is adapted neither to the current or future situation, nor to the potential of the person or of the environment he/she lives in;
- (3) *Axiological vulnerability* – the situation in which the individual/group cannot carry out an action because *the normative principle* is not appropriate to their own beliefs, or *the system of personal values* is incompatible with that of the society system; the value system according to which the mental activated map is structured is different from the system of values that are recognised by the environment as being acceptable; individual definitions are constructed depending on the individual's own system of values, without being negotiated socially or without taking into account the values of the environment in which the individual acts;
- (4) *Traditional vulnerability* – the case where the individual/group acts in virtue of their *habit*, or in which the state of social passivity is perpetuated due to the influence of the environment; habit is a stereotype, a static mental map, considered by the individual as valid, true, verified through experience and activated each time it is needed; vulnerability is enhanced precisely due to the lack of flexibility and dynamicity of personal interpretations;

- (5) *Cognitive vulnerability* – the situation of the individual/group is generated either by the inexistence of an effective *theory* or by the fact that the individual does not believe in an already verified theory; all our knowledge constructs the interpretations we give to the situations we are in; moreover, these interpretations are dependent on, and generate knowledge; this type of vulnerability is detected in the situations where individual interpretations, as an effect of knowledge, are not processed from the perspective of the new theories accepted by the collectivity.

Vulnerability is detectable due to certain specific behaviours generated by the factors mentioned above [13]. The behaviours characteristic to vulnerable individuals are the result of defining the situation they find themselves in. "Any social behaviour manifests itself in a context that is structured by the human agents themselves" [16], and the situation is precisely this structured context, as identified and defined by the individual.

In order to truly identify the type of vulnerability affecting an individual, we consider it is important to detect the way the individual defines his/her situation in relation to the accepted social value, to the attitudes towards social values, to the expected result and to the instrumental process through which this result is appropriated [13]. The situation of an individual in relation to a certain social context can also be described from the point of view of vulnerability to the specific conditions of the situation. Therefore, in order to solve problems, we can draw the profile of the vulnerability of a person in the shape of a radial diagram.

The more active a type of vulnerability is in a certain context, the greater the radius. According to Thomas, "by social value we understand any given that has empirically accessible contents for the members of the social group and a meaning that makes it the object of the group members' activity" [17]. This meaning of value in a group is constructed and objectivised, institutionalised through the common interpretation made by the members in relation to certain social conditionings. Social conditioning themselves are imposed by the common reading of certain situations, and manifests itself as a constraint that is external to individuals, forcing them to share the common reading. As it relates to an empirical content, value can be observed and measured, and individuals want to have access to it. It is the result of subjective assignment and hence relative to the way in which the individuals obtain it. For instance, a certain type of food may be a different value for subjects from different social categories, from different zones; for an average living standard, bread is just food, whereas for a

person living at the limit of subsistence, bread is a product he/she can rarely afford.

In the process of defining one's situation, an important role is played by *attitudes*. They generate the individual's personal way of thinking for acting with the aim of obtaining a social value. "By attitude we understand the process of individual consciousness that determines an individual's real or possible activity in the social world" [17]; in other words, it is the need to obtain that social value. Let us consider that food is a value, the same as a myth or as any result of human creation. A subject wishes to obtain this value (the expected result) through an instrumental process (work carried out for a salary). Disadvantaged individuals diminish the role of this process (of work, that is, due either to objective circumstances – the difficulty of finding employment –, or to subjective circumstances – inappetence for work) and try to reach the expected result through other means, usually dependent on other instrumental processes carried out by other individuals. Such examples are begging, applying for state support, theft etc.

From the perspective of *social constructionism*, the definition of the situation is not just the result of the subjective interpretation of one's own situation in a certain context, but instead the result of negotiations between various interacting social actors. Each of them defines his/her own situation depending on the definitions formulated by others about them and by the others' self-definitions. The result is a construction that is accepted by those in interaction. For example, a vulnerable individual in a risk situation will define said situation depending on the context he/she is in and which he/she constructs [13, 19]. This individual's interpretation will take into account the social network he/she is a part of, the support he/she received from this network, the others' reactions to his/her own situation, the others' co-construction of the context. Thus, the definition the individual promotes may find a complementary interpretation given by the others. The support he/she requires will be granted only to the extent to which the individual manages to direct others towards the same reading on his/her situation. The definition of a situation is the result of combining several factors such as interests, means and purposes, values, habits and knowledge. This network of factors is structured in relation to the dialogue that exists between the vulnerable person and those around him/her. We can imagine how complex the social negotiation process is only if we take into account all the options, the combinations that can exist in relation to two individuals. This process becomes even more complex when we want to make connections between the particular truths of each individual. As a rule, social work focuses on the deficiency paradigm and tries to solve problems from this perspective.

Solving a problem oftentimes means removing causes, identifying solutions and applying them, as well as mitigating the effects of the problem.

The instrumental process is the route taken by the subject in order to obtain the expected result; these routes may be identical for different results, as they may be different for obtaining the same result. In order to obtain the expected result, each subject defines his/her own situation and acts according to his/her own motives, constructed around their attitude (guided by interest, purpose, values, habits or a theory). An inappropriate attitude, the result of discrepancies in interest, purpose, values, habits or theory, results in the manifestation of socially disadvantageous and ineffective behaviours [12-13].

Utilitarianist vulnerability is the result of a lack of action due to the undermining of one's own interest or to the lack of adaptation of actions to personal interest. The lack of personal interest leads the individual towards dissolution into the society, towards a loss of identity and of social prestige. The vulnerable individual becomes the object of the others' interest. Oftentimes he seeks out social services in the belief that he is entitled to receive the support of such services because society does not give him any other chance. The state is considered by the subject as responsible for his situation and therefore it is the state that must solve his problems. Thus, he transfers his responsibilities onto an abstract entity which he considers capable of defending his interests. The individual places thus himself in a inevitable inequality relation with the state.

Teleological vulnerability is a characteristic of individuals who set for themselves goals that cannot be reached using available means, or of individuals who use their own resources without achieving the set goal. The goal/means relationship guides the individual in her actions. The expected result generates a systematic organisation of the individual's life. Oftentimes, vulnerable individuals *pervert the goals of the action*, by idealising the role of means. The means become goals in themselves, and the individual pursues them in her efforts. The request for assistance becomes oftentimes a goal in itself and the instrumental process is oriented by it.

Axiological vulnerability is characteristic of people who act in virtue of a normative principle that is incompatible with the values of the field he acts in. The "social field" (Pierre Bourdieu defines the social field in *La distinction* as a specific system of objective relationships - alliance or conflict-, localised in time and space, between positions that are differentiated, socially defined and established with a great independence of the physical existence of agents - religious, economic, political, scientific, artistic fields-) has its own rules, values and norms. In each field there are numerous institutions that make sure that each agent keeps its place that is

social distances, are observed [4]. The individual must act by conforming to the above if he is to receive a maximum of gratification and a minimum of punishment, while obeying the constraint imposed by the social field, that of maintaining social distances. A person becomes vulnerable whenever his axiologically-oriented actions go against the values of the field he acts in.

Traditional vulnerability is generated by the permanent conditioning of an individual's *habitus* [4], which she cannot overcome. This is the case of clients coming from socially disadvantaged families, the disadvantage being transmitted from one generation to another. Bourdieu considers *habitus* to be a body of dispositions towards acting, perceiving, feeling in a determined manner; these dispositions are so strongly internalised that they become our second nature, our selves, in the end no longer dissociable from our being. We are under the impression that we are born with such dispositions, with such manners of acting and reacting; however, these dispositions are not innate, and they are not inscribed in our genes. On the contrary, we acquire physical, intellectual, moral qualities in relation to the position we occupy in the social system, depending on the pedagogical action exercised upon us.

Cognitive vulnerability is characteristic of individuals who do not act according to an *effective theory*, or who act according to a *theory they do not believe in*. The application of an ineffective theory results in unwanted consequences, both for the individual and for the community. Our ideas and principles guide our entire life. Our theories are the result of experience, of the use of this experience and of the verification of already existing theories. The entire social experience is incorporated in "theories" that guide us, that have been internalized, becoming a reference point for our actions. "A body of knowledge is passed on to the next generation. It is appropriated as an objective truth during socialization and thus internalized as a subjective reality. This reality has in turn the power to model the individual" [3].

2. Conclusions

Researching vulnerable and disadvantaged populations is a complex effort, due to the diversity of these categories of population. Social vulnerability is a *state of potentiality* that can turn into *disadvantage* when opportunities for change are not used. Vulnerability can be detected by identifying the phrases individuals use in various contexts in order to *define the situation*. A *vulnerable population* consists of a large group of individuals who in similar situations have a similar structure of dominant vulnerability types.

From this perspective, the vulnerable population has no spatial boundaries, because vulnerability is constructed by the similar context several social actors are found in, interpreting that particular context in a similar manner. This perspective on vulnerable populations takes us in a space of *relativism* created by the infinity of situations and by the different definitions given by the social actors. The analysis of vulnerability helps us establish *the dominant types of vulnerability (utilitarianist, teleological, axiological, traditional and cognitive)* present in several social actors in a specific context, and to identify constructionist means those particular actors may use for reinterpreting their situation. Hence, the implicit idea that the most appropriate solutions for *reducing vulnerability* lie in the realm of *education* resulting in the change of individual reference points used when interpreting the situation.

Disadvantaged populations are those populations whose vulnerability has gone from *potentiality* to *reality*. The individual interpretations given by the vulnerable individuals, filled with a "deficiency language" [18], *generate situations* that are interpreted by the other social actors as being real situations. In Romania, it is considered that poverty is the cause of many social problems (alcoholism, unemployment, high crime rate, prostitution etc.) which, in their turn, deepen this state. If we reinterpret the phenomenon of poverty, we shall be able to identify other sources of poverty, such as the way of thinking of individuals who objectivise themselves in social structures that maintain and even develop poverty among many categories of population.

References

- [1] É. Durkheim, **Regulile metodei sociologice**, Editura Științifică, București, 1974.
- [2] T. Parsons, **The Structure of Social Action**, The Free Press, New York, 1937, pp. 45-46.
- [3] P.T. Berger, Th. Luckmann, **Construirea socială a realității. Tratat de sociologia cunoașterii**, Editura Univers, București, 1999.
- [4] P. Bourdieu, **La distinction**, Les Editions de Minuit, Paris, 1979, pp. 199-202.
- [5] K.J. Gergen, *The social constructionism movement in modern psychology*, **American Psychologist**, **40** (3), 1985, pp. 266-275.
- [6] S. Wendt, M.R. Tuckey, B. Prosser, *Thriving, not just surviving, in emotionally demanding fields of practice*, **Health & Social Care in the Community**, **19**(3), 2011, pp. 317-325.

- [7] S. Cojocaru, C. Bragaru, O.M. Ciuchi, *The role of language in constructing social realities. The Appreciative Inquiry and the reconstruction of organisational ideology*, **Revista de Cercetare si Interventie Sociala**, **36**, 2012, pp. 31-43.
- [8] D. Campbell, T. Coldicott, K. Kinsella, **Systematic work with organizations: a new model for managers and change agents**, Karnac Books, London, 1994.
- [9] E. Van der Haar, **A positive change. A Social Constructionist into the Possibilities to Evaluate Appreciative Inquiry**, Tilburg University, Tilburg, 2002.
- [10] T.C. Chang, C.Y. Lin, *A Study on the Correlations between Environmental Attributes and Place Attachment*, **Revista de Cercetare si Interventie Sociala**, **47**, 2014, pp. 192-203.
- [11] D.L. Cooperrider, F. Barrett, S. Srivatsva, *Social construction and appreciative inquiry: A journey in organizational theory*, **Management and Organization: Relational Alternatives to Individualism** (Editor: Hosking, D.M., Dachler, P.H. and Gergen, K.J.), Avebury: Aldershot, 1995, pp. 157-200.
- [12] V. Miftode, **Fundamente ale asistenței sociale**, Eminescu: București, 1999.
- [13] S. Cojocaru, **Metode apreciative de interventie in asistenta sociala. Ancheta, supervizarea si managementul de caz**, Polirom, Iasi, 2005.
- [14] V. Miftode, **Populații vulnerabile și fenomene de auto-marginalizare. Strategii de intervenție și efecte perverse**, Lumen, Iași, 2002.
- [15] R. Trigg, **Înțelegerea științei sociale**, Editura Științifică, București, 1996.
- [16] R. Boudon, **Tratat de sociologie**, Humanitas, București, 1997.
- [17] I. Ungureanu, **Paradigme ale cunoașterii societății**, Humanitas, București, 1990.
- [18] K.J. Gergen, **Realities and Relationships: Soundings in Social Construction**, Harvard University Press, Cambridge, 1994.
- [19] A. Galazka, , *Drama as a Tool of Appreciative Inquiry in Creative Learning*, **New Educational Review**, **24**(2), 2011, pp. 45-56.

ASPECTE PRIVIND DEGRADAREA ȘI DETERIORAREA CADAVERICĂ SUB INFLUENȚA FACTORILOR EXOGENI

Cristiana MANEA (AMARIEI)¹, Gheorghe G. BALAN², Ion SANDU³

¹Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iasi, Facultatea de Geografie și Geologie, 22. Carol I Blvd., 700506, Iasi, Romania

²Universitatea de Medicină și Farmacie Gr.T.Popa Iași, 16 Universitatii St., 700115

³Universitatea Alexandru Ioan Cuza din Iasi, Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST, 22. Carol I Blvd., 700506, Iasi, Romania

Abstract: Descompunerea unui cadavru reprezintă un proces amplu, continuu, ce se desfășoară pe o perioadă care variază de la câteva săptămâni și se poate întinde până la câțiva ani, în funcție de mediul înconjurător. Procesul are loc într-o serie de etape care pot fi clasificate drept schimbări post-mortem timpurii, respectiv algor-mortis, rigor-mortis și livor-mortis, urmate de modificările cadaverice tardive, ce pot fi destructive sau preservative. Aceste modificări reprezintă importanți markeri în estimarea intervalului post-mortem. În această lucrare va fi realizată o prezentare a evenimentelor ce survin în momentul instalării morții biologice și prezentarea proceselor de deteriorare și degradare cadaverică sub acțiunea factorilor de mediu și agenților chimici, fizici și biologici.

Cuvinte cheie: putrefacție, adipocerare, mumificare, necrofag, interval post-mortem, factori climaterici, modificări cadaverice, degradare

1. Introducere

Moartea biologică este determinată de stoparea funcțiilor metabolice, urmate de apariția și propagarea unor modificări structurale distructive ale țesuturilor, reprezentând un fenomen ireversibil, la care manevrele de resuscitare nu mai sunt eficiente [1].

Deteriorarea reprezintă efectul ce are la bază o serie de procese de destrucție desfășurate sub impactul factorilor fizico-mecanici, asistați sau nu de cei climaterici, schimbând starea fizică a unui element structural și/sau funcțional. În schimb, degradarea reprezintă efectul ce are la bază procese de alterare al corpului decedat sub acțiunea unor agenți de natură chimică, fizică sau biologică, coasistați sau nu de factorii climaterici, care conduc la schimbarea naturii țesuturilor/organelor asupra căruia acționează [2].

Deteriorarea corpului uman prin răniri fizico-mecanice (înjunghere, împușcare, sfâșiere, lovire, fracturare etc.), alături de toxinfecții, otrăviri și alte cauze ce conduc la deces este urmată de degradarea țesuturilor sau organelor. Acest efect are loc gradual sub influența factorilor exogeni și

endogeni, într-o serie de etape de alterare sau de descompunere, diferențiate sau nu pe organe sau țesuturi. Aparent aceste procese care intervin inevitabil asupra oricărui organism viu, care a decedat se apreciază că sunt naturale, cu excepția arderilor/carbonizări și dezagregărilor/disoluțiilor în topitură, prin caustificare sau în medii acide concentrate.

După instalarea decesului, inițial procesul de degradare este insesizabil cu ochiul liber, deoarece are loc la nivel celular/microscopic, dar treptat se resimt o serie de modificări de culoare, morfologie, textură, duritate etc. [3].

Degradarea cadaverică apare ca un efect cumulativ a acțiunii mai multor factori, desfășurându-se de la exterior spre interior și invers, pe când deteriorarea apare ca efect unic survenit în urma unui singur factor/agent [2, 4].

În cercetările pe cadavre se au în vedere următoarele aspecte: diagnosticul sau constatarea morții reale a subiectului și vechimea (timpul în care a survenit moartea). Înțelegerea și interpretarea corectă a modificărilor ce apar după instalarea decesului, conduc la o estimare cât mai corectă a intervalului post-mortem (IPM) care reprezintă perioada de timp (minim și maxim) trecută din momentul survenirii morții până la cel al găsirii cadavrului [5].

Acesta este cel mai adesea utilizat în cadrul investigațiilor criminalistice.

2. Modificările cadaverice, stadii ale descompunerii cadavrului

Toate modificările cadaverice ce survin după instalarea morții se împart în două categorii. Acestea pot fi: precoce sau timpurii și tardive.

2.1. Modificările cadaverice precoce

Sunt reprezentate de răcirea, deshidratarea, lividitatea și rigiditatea cadaverică, urmate de autoliza post-mortem [1, 3, 6]. Aceste modificări conduc la alterarea progresivă a corpului uman.

Răcirea cadaverică sau *Algor-mortis*, reprezintă procesul prin corpul unui adult decedat, de o greutate normală pierde aproximativ câte 1°/oră, în condițiile unei temperaturi de 20°C. Această este o consecință a opririi circulației sanguine, fiind un proces ce se desfășoară de la exterior către interior, rapiditatea acestuia fiind influențată direct de mediul ambiant și greutatea corpului [7, 8].

Deshidratarea cadaverică este consecința evaporării apei din straturile superficiale ale pielii în mediul ambiant, aspect care conduce la uscarea cadavrului. În urma acestui proces se produc o serie de modificări evidente la nivelul corneii, care devine semitransparentă și denivelată [1].

Lividitatea cadaverică sau *Livor mortis* reprezintă o etapă care se instalează la 2-3 ore după deces și este puternic instalată la aproximativ 24 de ore după acesta. Aceasta se manifestă prin petele de culoare roz-violacee, roșie sau roșie-brunăce apar în zonele de clive sub acțiunea gravitației, pete ce dispar la presiune/digitopresiune [3, 9]. Acestea ajung la culoarea brun-cenușie și chiar verde în stadii avansate, datorită descompunerii hemoglobinei. Sunt cunoscute trei stadii importante: *hipostaza cadaverică* (2-14 ore), *faza de difuziune* (14-24 ore) și *faza de inhibiție* (după 24 ore).

Lividitatea este o caracteristică importantă deoarece prezintă și unele variații în funcție de cauza decesului, cum ar fi: în cazul deceselor prin intoxicație cu CO, diferite cianuri sau hipotermie, lividitatea este de culoare roșu aprins, în cazul deceselor prin asfixie lividitatea este intens cianotică [10,11].

Rigiditatea cadaverică sau *Rigor mortis* este a patra modificare ce are loc după instalarea decesului și este caracterizată de contractura musculară progresivă a mușchilor striati și musculaturii netede, care conduce la înțepenirea articulațiilor. Acest fenomen este urmare a acidifierii esutului muscular, care se produce la aproximativ 3 ore în regiunea capului, fiind generalizată în aproximativ 12 ore de la deces.

Asemănător lividității cadaverice și în acest caz se desting trei etape: *faza de instalare* (durează aproximativ 12 ore), *faza de generalizare* (după 12 la 24 de ore) și *faza de rezoluție* (după 26-48 de ore de la deces).

În ultima fază, rigiditatea se pierde în același sens în care s-a instalat [3, 11]. Cele expuse anterior sunt direct influențate de o serie de factori, printre care și temperatura ambientală (creșterea temperaturii mediului ambiant grăbește fazele rigidității).

Ultima din seria modificărilor post-mortem precoce este autoliza, etapă distructivă ce produce dezintegrare celulară și tisulară, precedând putrefacția [3].

În literatura de specialitate, K. Simpson [12], prezintă o corelație a intervalului post-mortem în funcție de variația temperaturii, a lividității cadaverice și stadiului în care se află corpul (Fig. 1).

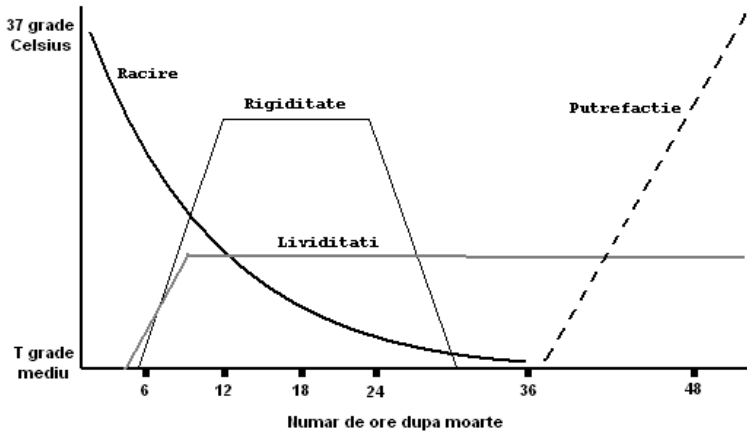


Fig.1. IPM în funcție de temperatura, rigiditatea și lividitatea cadaverică, stadiul putrefacției (<https://scm2016.files.wordpress.com/2014/05/simpson-forensic-medicine.pdf>)

2.2. Modificările cadaverice tardive

Seria modificărilor cadaverice tardive, mai precis modificările ce apar după aproximativ 24 de ore de la deces, este alcătuită din modificările destructive reprezentate de putrefacție și de acțiunea animalelor (carnivore, necrofagi), apoi de modificările cadaverice preservatoare care sunt la rândul lor împărțite în două categorii: naturale (mumificarea, adipocerarea, înghețarea naturală, lignificare) și artificiale (îmbalsămarea/mumifierea, înghețarea/congelarea artificială etc.).

Putrefacția este prima modificare cadaverică de natură distructivă, ce devine evidentă la aproximativ 42-72 de ore post-mortem. Aceasta determină descompunerea substanțelor organice în substanțe anorganice, având un efect de degradare prin mineralizare [3, 7, 10, 11].

Putrefacția induce apariția *emfizemului* (acumularea de gaze de fermentație bacteriană în țesuturi) și *timpanismului cadaveric* (acumulare de gaze de fermentație în tubul digestiv) rezultând distensia abdominală și prolapsul rectal cadaveric.

La exterior primul semn vizibil al putrefacției este prezența pe abdomen a unei pete verzi, numită *pata putrefactivă*, care se extinde

cuprinzând tot abdomenul și zona toracelui [13]. Gradul de descompunere crește în intensitate la acest stadiu, datorită faptului că degradarea pielii deschide noi căi de acces pentru microorganisme, artropode și necrofagi.

Pielea degradată poate căpăta culoarea neagră și poate fi însoțită de căderea părului [3].

Cadavrul este distrus de o serie de insecte și larve ale acestora, cât și de animale vertebrate. Insectele necrofage apar într-o anumită ordine [14]. Dintre insecte, primele ce colonizează un cadavru la doar câteva ore după deces, sunt muștele, în special specii ce aparțin familiilor: Calliphoridae, Sarcophagidae și Muscidae [5, 15].

Conform literaturii de specialitate, populațiile de diptere sunt înlocuite treptat cu specii de coleoptere, ca parte a tiparului de succesiune a faunei necrofage. Prezența pe cadavru a ouălor, larvelor și a muștelor adulte facilitează calcularea intervalului post-mortem [14, 15, 16]. Din seria vertebratelor care distrug cadavru lenumărăm: câinii, pisicile, porcii, șobolanii, șoarecii, animale care distrug în general țesuturile moi. Alte animale sălbatice, cum sunt: lupii și vulpile sfășie părțile moi și oasele, consumând adesea organele interne. În schimb, păsările sălbatice de obicei se hrănesc numai cu organe moi, precum limba și ochii, deseori lipsa acestora din cadavre este asociată rapid cu prezența păsărilor, decât cu cea a omului [1, 15]. În apă cadavrul poate fi distrus de asemenea de către șobolani de baltă, raci, diferiți pești de pradă.

Mumificarea reprezintă una dintre modificările cadaverice prezervative naturale, care se realizează numai în anumite condiții, cum ar fi: temperatura crescută și umiditate scăzută, într-un sol uscat, nisipos, afănat sau sub influența unei temperaturi și umidități reduse, într-un sol bine ventilat. Se cunoaște, de asemenea, efectul mumificării în medii salină, în care procesul are loc într-un interval cuprins între 1-12 luni [6, 17].

Adipocerarea reprezintă un proces îndeosebi întâlnit la cadavrele ce stau în ape neaerate precum fântâni, puțuri părăsite, bălți, lacuri, cât și la cadavrele înhumate în medii umede sau cu argile imermiabile. Acesta se manifestă prin saponificarea grăsimilor cadaverice, când acestea sunt descompuse în acizi grași și glicerină, care în prezența sărurilor de calciu și magneziu rezultă săpunuri insolubile, care împiedică procesul de putrefacție [3, 12, 18]. Culoarea caracteristică adipocerării este alb-cenușie sau gălbuie, mirosul în acest stadiu fiind unul urât, înțepător, similar brânzei râncede.

Congelarea cadavelor este cea mai eficientă formă de preservare, când cadavrul nu suferă nici un fel de modificare de volum și structură, putând fi astfel identificat ușor. Acest proces are loc la temperaturi sub zero grade. Congelarea poate fi artificială, proces realizat pentru

menținerea/păstrarea unui cadavru pentru o perioadă prestabilită sau naturală, fenomen ce apare în zonele polare sau la altitudini foarte mari [9].

Procesul de lignificare este unul destul de rar întâlnit și este caracterizat de o conservare aproape perfectă a unghiilor, părului și cartilajelor, culoarea cadavrului fiind una brună. Acest tip de modificare poate apărea în cazul cadavelor aflate o perioadă de timp îndelungată în zone mlăștinoase, cu reacție acidă, aspect care împiedică putrefacția [3, 6, 9].

3. Factori care influențează procesul de deteriorare și degradare a unui cadavru uman

Factorii exogeni sau abiotici care conduc la deteriorări și degradări ale cadavelor umane pot fi clasificați în:

- factori climaterici (sau climatici);
- poluarea naturală sau artificială (chimică, sonică, radioactivă, microbiologică etc.)
- factori biologici cu diferitele lor forme de manifestare;
- omul sau factorul antropic, care acționează prin ascundere, secționare/divizare/fragmentare sau distrugere parțială/totală prin dezagregare/ardere etc., induce degradarea cadaverică .

3.1. Factorii climaterici

Sunt factori ce pot fi monitorizați, în rândul acestora încadrându-se temperatura, umiditatea, presiunea atmosferică, lumina naturală și radiațiile, vântul și curenții de aer și precipitațiile. Ca factori exogeni, cei climatici au efect puternic în prezența celorlalți (mai ales poluarea artificială, agenți biologici, contactul cu diverse materiale reactive etc.), inclus și omul. Factorii climaterici influențează de asemenea fauna unui anumit areal, care își pun amprenta asupra conservabilității sistemelor cadaverice [19].

Temperatura mediului reprezintă un factor de microclimat implicat în procesele de alterare, deoarece influențează reacțiile chimice, precum reacțiile de oxidare și cele reacțiile de hidroliză, care prin transferul de energie, provoacă accelerarea agitației moleculare [20].

Dintre efectele ce pot fi produse ca urmare a acțiunii temperaturii menționăm: mărirea distanțelor interatomice/intermoleculare, care pot atinge stadiul unei modificări a stării de fază solid-lichid-gaz, creșterea presiunii gazelor și mărirea sau scăderea volumului solidelor și lichidelor, modificarea unor proprietăți fizice, precum flexibilitatea/rigiditatea, creșterea ratei proceselor chimice prin activare termică. Temperatura este un factor climatic foarte dinamic, care determină fluctuațiile umidității

atmosferice [21], provocând diferite fenomene precum canicula, înghețul, furtunile și influențând în mod crucial fauna necrofagă (deoarece unele specii de muște nu pot depune ouă la mai puțin de 40°C, mai mult acestea nici nu caută cadavru după apusul soarelui) [22]. Viața poate exista numai în anumite condiții de temperatură în care pot apărea și compuși organici complecși. Majoritatea organismelor suportă temperaturi de la 0 la 80°C, dar își păstrează activitatea în limite, la temperaturi cuprinse între 0 și 30°C. Speciile care preferă frigul fac parte din categoria criofitelor și acestea sunt reprezentate de diferite specii de bacterii, fungi sau artropode.

Umiditatea atmosferică este reprezentată de cantitatea de vapori de apă dintr-un volum de aer, fiind comensurată umiditatea absolută (UA) sau umiditatea relativă (UR). Dintre cele două unități de măsură, în practică se folosește adesea *umiditatea relativă*.

Apa este constituentul principal al ființelor vii, la om reprezentând 93% din greutatea sângelui și 80% din masa musculară. Umiditatea scăzută încetinește procesul de descompunere. În anotimpurile calde și umede acest proces are loc mult mai rapid, deoarece activitatea bacteriană este accentuată [14]. De menționat este faptul că un cadavru imersat în apă se degradează de două ori mai încet decât unul îngropat, fapt datorat temperaturii scăzute, dar și lipsei de oxigen.

Lumina influențează viața organismelor prin trei aspecte: durată, intensitate și lungime de undă, în schimb, presiunea statică exercitată de atmosferă asupra unui cadavru este aceeași care se exercită asupra tuturor organismelor vii.

Vântul reprezintă un factor abiotic mecanic, reprezentat de mișcarea maselor de aer pe orizontală. Acesta joacă un rol important în transmiterea mirosurilor către animale. Vânturile turbulente și intempestive influențează capacitatea de zbor a muștelor, în consecință, acestea vor afecta capacitatea lor de a ajunge la un cadavru pentru colonizare. Totuși, vântul poate oferi informații importante în ceea ce privește orientarea muștelor aflate în căutare de resurse [5] .

3.2. Poluarea

Poluarea, oricare ar fi natura și forma de manifestare, prin coexistență de umiditatea atmosferică, temperatură și curenții aerieni aduc o serie de modificări majore sistemelor cadaverice, mai ales prin componentele ei reactive. Acest factor poate îngreuna foarte mult investigațiile criminalistice.

3.3. Factorii biologici

De mai bine de un secol în urmă, procesul de descompunere cadaverică a stârnit interes în rândul cercetărilor, în încercarea de a găsi o metodă cât mai precisă de determinare a intervalului postmortem. Astfel conceptul că microorganismele ar putea fi de folos similar insectelor necrofage a fost imediat studiat, ajugându-se la concluzia că încă din stadiile timpurii, corpul decedat este invadat de un număr mare de organisme precum: *Staphylococcus* sp., *Candida*, *Malasseria*, *Bacillus* [13].

În cadrul acestei serii de factori însă, sunt cuprinse toate categoriile de animale- nevertebrate, vertebrate, microorganismele și plante –superioare și inferioare, care pot influența într-un fel, deteriorarea și degradarea unui cadavru uman, sau chiar apariția acestuia. Indicatorii biologici sunt factorii care intră în categoria unei presupuse morți suspecte, fiind integrați în mediul în care crima/decesul s-a comis/produs [14].

Procesul de descompunere cadaverică la mamifere și alte vertebrate este un pas important în ciclul de nutriție biologică. Fără acțiunea vertebratelor și nevertebratelor necrofage, bacteriilor și fungilor, cât și protozoarelor, descompunerea chimică a resturilor animale/umane ar avea loc foarte lent și ar duce la formarea unor depozite imense de deșeuri biochimice. Evoluția comună a descompunătorilor microbieni și abundența de cadavre ale vertebratelor în ultimii 400 de milioane de ani se presupune că va conduce la conservarea căilor metabolice biochimice și interacțiunilor ecologice inter-regnuri pentru o reciclare eficientă a rezervelor nutritive.

Deși cadavrele mamiferelor reprezintă o parte relativ mică din detriusul organic în majoritatea ecosistemelor, rolul lor în ciclul nutritiv și dinamica comunităților pot fi disproporționate în raport cu valorile de intrare datorită conținutului nutritiv ridicat al cadavrelor și a gradului rapid de descompunere [4].

4. Concluzii

Degradarea și deteriorarea, efecte ce conduc la alterarea și descompunerea unui cadavru, au la bază procese ample, desfășurate pe perioade variate de timp și influențate de o mulțime de factori endogeni și exogeni. Cei endogeni (intrinseci, biotici) includ vârsta și mărimea fizică a corpului, starea de sănătate anterioară decesului, cât și prezența unor traume. Factorii exogeni includ variațiile de umiditate, temperatură, condițiile meteorologice nefavorabile, prezența sau nu a îmbrăcăminte și prezența sau nu a necrofagilor [3].

Etapele descompunerii sunt determinate în special prin analiza schimbărilor post-mortem sau analiza succesiunii faunei necrofage. În mod normal există cinci etape în procesul de descompunere, și anume:

descompunerea incipientă, umflată și activă, descompunerea avansată și etapa scheletică.

Referințe bibliografice

- [1] G. Baci, **Curs de medicină legală**, Ed. Universitatii de Medicina si Farmacie “Nicolae Testemiteanu” Chișinău, 2013, pp. 33-36.
- [2] I. Sandu, **Degradarea și deteriorarea bunurilor de patrimoniu cultural**, vol. I, Ed. Universității “Al.I.Cuza” Iași, 2008.
- [3] T.C. Hau, N.H. Hamzah, H.H. Lian, *Decomposition Process and Post Mortem Changes: Review*, **SainsMalaysiana**, **43**(12), 2014, pp. 1873–1882.
- [4] J.L. Metcalf, Z. ZechXu, S. Weiss, S. Lax, W. VanTreuren, E.R. Hyde, J. Song, A. Amir, P. Larsen, N. Sangwan, D. Haarmann, G.C. Humphrey, G. Ackermann, L.R. Thompson, C. Lauber, A. Bibat, C. Nicholas, M.J. Gebert, J.F. Petrosino, S.C. Reed, J.A. Gilbert, A.M. Lynne, S.R. Bucheli, D.O. Carter, R. Knight, *Microbial community assembly and metabolic function during mammalian corpse decomposition*, **Science**, **351**(6269), 2016, pp.158-162.
- [5] C. Manea Amariei, V. Sirbu, *Estimation of post-mortem interval (PMI) in forensic entomology*, **Conferința științifică Invățământul Român de Criminalistică**, Ediția a IV a, București, 2016, pp.142-149.
- [6] M. Popa, **Medicină legală - Note de curs**, Ed. Ovidius, University Press, Constanța, 2007, pp. 14-22
- [7] R.C. Janaway, S.L. Percival, A.S. Wilson, *Decomposition of human remains*, **Microbiology and Aging** (Editor: S.L. Percival), Springer, New York, 2009, pp. 313-334.
- [8] ***, **Medical Dictionary**, disponibil online la <http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/algor+mortis>, accesat la 02.03.2016
- [9] I. Quai, M. Terbancea, V.Mărgineanu, **Introducere în teoria și practica medico-legală**, Ed. Poligrafia Cluj, 1978, pp. 26-30.
- [10] P. Saukko, B. Knight, **The Pathophysiology of Death**, London, 2004. pp. 52-54.
- [11] G. Scripcaru, **Curs de medicină legală**, Ed. Fundației Chemarea, Iași, 1995, pp. 135-139.

- [12] J.J. Payne, C. McGovern, R. Jones, S. Karch, J. Manlove, **Simpson's Forensic Medicine**, 13th edition, Hodder& Stoughton Ltd, UK, 2011.
- [13] A.A. Vass, *Beyond the grave – understanding human decomposition*, **Microbiology Today**, **28** 2001, pp. 190-192.
- [14] L. Gorgan, V. Sirbu, **Biologie judiciară**, Ed. AIT Laboratories, 2011, pag. 28-30 și 96-96.
- [15] S. Vanin, M. Gherardi, V. Bugelli, M. Di Paolo, *Insects found on a human cadaver in central Italy including the blowfly *Calliphoraloewi* (Diptera, Calliphoridae), a new species of forensic interest*, **Forensic Science International**, **207**, 2011, pp. 30-34.
- [16] J.H. Byrd, J.L. Castner, **Foensic Entomology. The utility of arthropods in legal investigations**, CRC Press, London, 2010, pp.17-18.
- [17] C.P. Campobasso, R. Falamingo, I. Grattagliano, F. Vinci, *The Mummified Corpse in a Domestic Setting*, **American Journal of Forensic Medicine & Pathology**, **30**, 2009, pp.207-310.
- [18] S. Fiedler, *Decomposition of buried corpses, with special reference to the formation of adipocere*, **Die Naturwissenschafter**, **90**, 2003, pp. 291-300.
- [19] S. Vanin, M., Gherardi, V., Bugelli, M., Di Paolo, 2011, *Insects found on a human cadaver in central Italy including the blowfly *Calliphoraloewi* (Diptera, Calliphoridae), a new species of forensic interest*, **Forensic Science International**, **207**, 2011, pp. 30-38.
- [20] I. Sandu, I.G., Sandu, I.C.A., Sandu, *Efecte chimice interdisciplinare*, **Ecotehnologii**, Ed. Performantica, Iași, 2003, pp. 105-106.
- [21] A.M. Budu, *Impactul factorilor de mediu asupra picturilor pe lemn*, **Teză de doctorat**, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Iași, 2015
- [22] V. Kapil, P. Reject, *Assessment of Post Mortem Interval, (PMI) from Forensic Entomotoxicological Studies of Larvae and Flies*, **Entomololy, Ornithololy and Herpetololy**, **2**, 2013, pp. 104-108.

FROM ERGONOMICS TO FORENSICS

Prof. univ. dr. Octav CIOBANU

Grigore T. Popa University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Medical Bioengineering, Str. Universității 16, 700115, Iași, Romania

E-mail: oct.ciobanu@gmail.com

Abstract. *Forensic Ergonomics can be considered as a discipline concerned with relations between Ergonomics and the law. Paper presents the characteristics of Ergonomics and Forensics and some details about the fundamentals of the Forensic Ergonomics. Ergonomics standards establish reasonable care in the design, maintenance and use of products, tools, devices, equipment and facilities and provide procedures and practices for measuring and reducing physical stress and mental fatigue. Paper also presents some examples of accidents and damages from the area of engineering, from defective medical device design area and from other domains from national and international casuistry. Forensic Ergonomics can raise the level of concern among professionals and the people regarding tools, constructions, appliances, workplaces, and service safety due to exposure to responsibility.*

Cuvinte cheie: *forensic ergonomics, fundamentals, interdisciplinary*

1. Introduction

Ergonomics is the interdisciplinary science of work relations and in certain cases can be described as a component of the crime investigations in forensics. Investigators study every year a large amount of data about industrial and construction injuries and accidents, injuries or death after medical care, defective medical devices, transportation injuries and accidents, installation, devices and product deteriorations in order to help victims in lawsuits.

Forensic Ergonomics or Forensic Human Factors may be considered as a discipline that deals with the application of the scientific knowledge of Ergonomics to lawsuits or legal investigations. An Ergonomics expert may act as expert witnesses in lawsuits and can work against or for the defendant. An Ergonomics expert in forensic technical investigations acts in many improperly designed equipment or device cases, poorly created work places

or in cases related to the use of dangerous tools, joys, devices or other products [1, 2].

Usually, lawyers will need the expertise of forensic ergonomics consultants to analyse the injury, failure or the accident and to determine the ergonomic characteristics of the tool, device or place and to establish the presence of instructions, warnings and other evidences necessary to use a product safely.

Specialists with expertise in Ergonomics area may establish whether a certain situation corresponds or no to the legal standards of care or of ergonomics. Ergonomics standards establish precise technical details in the design, maintenance and use of tools, devices, equipment and work places. Ergonomics standards also describe procedures and practices for reducing physical stress and mental fatigue and promote workers safety and health.

The use of Ergonomics in forensic investigations contributes to the spread of Ergonomics standards in various domains and permits the permanent improvement of these standards in the interests of public safety.

2. From Ergonomic Design to Forensic Ergonomics

The field of Ergonomics or Human Factors has developed from ergonomic design as a discipline concerned with relations between Ergonomics and the law. Generally there are three main aspects of Ergonomics [3]:

- Physical Ergonomics,
- Cognitive Ergonomics
- Organizational Ergonomics:

Physical Ergonomics is about the influence of anatomy, anthropometry, biomechanics, physiology, and physical environment on physical activity. Accidents and injuries during work activities and bad posture are the most known types of issues,

Cognitive Ergonomics is about the mental activities and their effects among humans and humans-work places interaction. Bad planned mental activities may cause injuries, accidents and damages and may be investigated by Forensic Ergonomics experts.

Organizational Ergonomics is about the ergonomic design of tools, devices, equipment and work places Accidents, injuries and damages caused by bad design or bad organization of work activities may be investigated by Forensic Ergonomics experts. Some aspects Organizational Ergonomics are related product design and imply Engineering.

Forensic Ergonomics activities include investigations of ergonomic qualities of products, tools, devices, constructions and equipment and

determination of presence of instructions and other warnings in order to permit workers or users to manipulate a product safely.

All Forensic Ergonomics investigations are based on a lot of recommendations contented in International Ergonomics Standards and National Standards. Ergonomics standards are intended for use by design engineers, bioengineers, systems engineers, maintainability engineers, operations analysts, human factors specialists and others engaged in the development of ergonomic relations between humans and work places.

Most known ergonomic standards in the European Union there are [4] about general ergonomic design principles and about workplace and equipment design.

About general ergonomic design principles: EN 614-1, EN 614-2, EN ISO13407, ENV 26385, ISO 6385, ISO 13407, etc.

About workplace and equipment design: ISO 9241-5, EN ISO 9241-5, EN ISO 9241-6, EN ISO 11064-1, EN ISO 11064-2, EN ISO 11064-3, prEN ISO 11064-4, etc.

An important standard used in the United States, in the area of ergonomic design is The Human Factors Design Standard HF-STD-001.

3. Examples of bad design in engineering domains.

A lot of examples of bad design in engineering domains can be cited. Next examples were extracted from Romanian cases and as a characteristic no lawsuit was acted against fabricants or designers.

3.1 The case of bad design of a crossroad

One obvious case of bad design is the bridge constructed over a crossroad (DN 17) near Șcheia, in Suceava county, Romania, as depicted in figure 1.

As seen in the picture, the bridge pillar is just in the middle of crossroad. The design solution is not ergonomic, leading to design-induced human errors. There are several technical solutions to avoid the pillar in the middle of the crossroad.

In poor light and at night, the obstacle is hardly visible. Frequently days with fog there were registered during winter and summer days. The

obstacle is a round wall in the middle of the road, perpendicular to all ways and with poor signalization.



Fig. 1. The bridge and the crossroad

Depending on weather and visibility, any driver sees in the last moment a frontal wall in the crossroad. Figure 1 shows the main way to the crossroad. There were registered several crashes of different vehicles from the finalization of the construction. In 2014, a 21 years old driver lost his life in a frontal crash; also 3 persons died in 2012 when a truck crashed into the wall.

Until now, nobody was charged for the bad ergonomic design of the bridge and for the poor signalization of the crossroad [5].

3.2 The case of bad design of an automobile dashboard

A case with important discussions is the case of automobile accidents due to bad design of dashboard. There are frequently discussions about the ergonomics of automobile dashboards, about difficult access to points of interaction, such as buttons of radio and audiocassette players.

A driver of a Matiz was involved in a car accident. Initial investigations led to the supposition that the accident was provoked by the driver when he tried to interfere with the radio cassette. Figure 2 shows the position of a radio cassette player in an old Matiz vehicle manufactured by Daewo.



Fig. 2. Position of a radiocassette player in the dashboard of a Matiz

The accident was caused by a driver on a village road between Remetea Chioarului and Poșta in the area of Maramureș county in Romania. It is obvious that the position of the radio cassette made the driver to shortly look only to the player, losing the view of road.

The accident ended with the death of the driver. This accident shows that driving is sometimes a dangerous activity and should not be restricted with other activities. No lawsuit was acted against the fabricant of the automobile [6].

3.3 The case of bad design of steps

A lot of people are injured each year when they slip and fall on a defective stairs or a slippery wet floor. Bad design of steps is one of most common issues in steps design accidents.

In most cases, the owner of space is responsible for the accident, but in many cases it is possible a defective design or manufacture of stairs or floor.

In 2015, a person from Iași, a town in NE of Romania fractured his left arm when he fell on a platform steps in front of a drugstore. The person was leaving the store trying to avoid a person who wanted to enter the store. The door and platform were narrow and slippery and the person fell. After accident, the injured person started a lawsuit against the owner of drugstore.

In this case, theoretically, the forensic ergonomics expert have to examined the texture of the platform steps at the time of accident and the space of the platform and to decide if there is a bad design of platform or an

owner negligence. The owner must have known of the dangerous surface of the platform steps [7].

4. Medical devices with design defects

Looking for profit maximization, fabricants of medical devices may avoid important tests in order to sell more devices. Legally the device producers have the responsibility to produce only safe devices. Unfortunately, the intention to bring new devices, tools and drugs on the market results in unsafe products. Patients of all ages are prescribed medical devices to solve different medical issues. Unfortunately, some of these devices are defective and cause injuries, accidents and even death. This is reflected by an increase in the number of defective medical devices claims.

The defective medical devices issues come in three main categories:

- medical devices with design defects,
- medical devices with manufacturing defects,
- medical devices with marketing defects.

Design Defects: There are medical devices that have a bad design that may lead in accidents or injuries and sometimes in death. There are a lot of products that may contain a bad design: assistive devices, orthoses, prostheses, medical devices and medical appliances, surgical tools and instruments.

There were cases when manufacturers know of the danger but intentionally masked it or delayed eliminating the product off the market. If the victims can prove this, they may get more money in the form of punitive damages.

Manufacturing Defects: These are devices that were improperly manufactured. A defectively manufactured medical device can result after errors during manufacturing, or during transportation.

Marketing Defects: The marketing defects of medical devices refer to the lack of instruction, recommendation, or warning about the use of medical devices. The claims involve injuries or accidents provoked by the missing of warnings or fail to warn patients about a product's risks.

Many affected patients start lawsuits against device producers claiming the devices are defective. Patients affected by defective medical devices may suffer pains and other life threatening complications. Some became unable to work and lose their jobs and probably their homes because of medical expenses and some even remain with disabilities.

Patients may start lawsuits to claim for compensation for injuries or disabilities caused by defective medical devices as well as punitive damages. Compensations may refer to:

- Infections;
- Medication costs;
- Faulty devices;
- Frequent pains;
- Hospitalization costs;
- Low quality of life;
- Diminished wages;

Some cases of medical devices with defects are presented below. As a characteristic, lawsuits were acted against fabricants and less against physicians.

4.1 The case of hip implants produced by Stryker

Stryker implants for hip produced in U.S. contained some components made of chromium, cobalt, and especially titanium. During the movement of the components, the friction created metal debris into the surrounding tissue and blood. This can lead to a dangerous condition called metallosis, which is characterized by painful reactions and a high blood-metal count.

All Stryker implants for hip were considered defective, according to the lawsuits because they were prone to degradation, and fracture.

As a result In 2014, Stryker made a settlement valued at over \$1 billion involving majority of patients with Stryker implants [8].

4.2 The case of Medtronic Sprint Fidelis Defective Defibrillator Leads

In this case, the death of five patients stopped the production of Sprint Fidelis defibrillator leads. It is estimated that over 250,000 leads are implanted in patients in the US and other parts of the world. Lawsuits were started against Medtronic by patients stating the Medtronic is responsible for manufacturing defects (fractured wire) [9].

4.3 The case of Zimmer Manufacturing Company

Zimmer Manufacturing Company, one of the largest artificial knee implant manufacturers is facing a lot of lawsuits following complaints that certain artificial implants (High Flex) can provoke pain and premature failure and as a consequence require expensive revision surgery to replace the bad implants [10].

5. Conclusions

Analysis of bad design products is based generally on the analysis of ergonomic principles and on applicable ergonomic standards. Ergonomics of medical devices, equipment, tools and constructions are included in several international ergonomic standards and are important tools in Forensic Ergonomics. Romanian standards in ergonomics need additional standards, adopted from international standards in ergonomics, in order to improve the fundamentals of Forensic ergonomics.

The use of ergonomics in forensics permits to avoid the repetition of accidents, injuries and other damages. Forensic ergonomics can raise the level of concern among professionals and the people regarding constructions, products, workplaces, and service safety due to exposure to responsibility.

References

- [1] R. Noon, **Forensic Engineering Investigation**, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2001.
- [2] H.H. Cohen, W.E. Woodson, **Principles of Forensic Human Factors/Ergonomics**, Lawyers & Judges Publishing Company, 2005.
- [3] C. Wickens, J. Lee, Y. Liu, S. Gordon-Becker, **An introduction to Human Factors Engineering**, Pearson, New Jersey, 2004.
- [4] O. Ciobanu, **International Journal of Criminal Investigation**, 3, pp. 109-113, 2011
- [5] <http://www.ziare.com/suceava/articole/accident+zidul+mortii+suceava>, accesat la 21.04.2016
- [6] <http://www.ziare.com/baia-mare/stiri-actualitate/accident-mortal-intre-remetea-chioarului-si-posta-s-au-rasturnat-cu-matizul-soferul-nu-avea-permis-video-4787144>, accesat la 21.04.2016
- [7] <http://www.ziare.com/ziare-iasi/stiri-actualitate/farmacie-data-n-judecata-din-cauza-poleiului-o-tranta-cu-urmari-nefaste-pe-rolul-magistratilor-ieseni-5457547>, accesat la 21.04.2016
- [8] <https://www.drugwatch.com/stryker/recall-hip-stems>, accesat la 21.04.2016

TECHNIQUES OF REPRESENTATION AND CONSERVATION OF MURAL PAINTING

Dumitru-Eugen COLBU¹, Gheorghe COLBU¹
¹„Oltea Doamna” Technological High School Dolhasca, Suceava
Palatul Copiilor Iași

e-mail: dcolbu@yahoo.com

Abstract: *Mural painting is the oldest form of artistic expression dating back to prehistoric times. The prehistoric man used natural pigments from earth and different colored stones that covered the whole range of ocher, earth and sienna. Starting from cave or grotto paintings, it has evolved in time to an apex, which is church mural painting, an important part of Orthodox Christian tradition. Mural painting in the Romanian spiritual space is one of the most spectacular artistic achievements ever. It combines the local tradition with Western and Byzantine influences resulting in a painting of an exceptional artistic and ethnic refinement. The endurance in time of this painting attests to the fact that mural painters were men of culture, aware of all the artistic innovations of their time. The passage of time leads to the deterioration of ancient monuments belonging to the cultural and artistic heritage due to environment aggressiveness and human activity. Complex restoration activities are required for the timely protection and preservation of this cultural and artistic heritage. The practice of restoration has a historic evolution and became a science in the late nineteenth century. Mural painting conservation and restoration involves a multitude of operations carried out by specialists in the field.*

Keywords: *mural painting, fresco, techniques, conservation, restoration.*

1. Introducere

Carta de la Veneția este primul document ce pune bazele restaurării științifice. Aceasta precizează principiile generale de intervenție asupra monumentelor ce fac parte din patrimoniu. Ulterior, reprezentanți ai instituțiilor abilitate din fiecare stat european au aplicat și dezvoltat aceste principii.

În prezent, în România, Serviciul Monumentelor Istorice și Institutul Național al Patrimoniului, aflate în subordinea Ministerului Culturii, au această sarcină onorantă și dificilă totodată de protejare, conservare și restaurare a patrimoniului național.

Deteriorarea odată cu trecerea timpului a monumentelor foarte vechi aparținând patrimoniului cultural și artistic datorită agresivității mediului, a activității umane cât și a modului de implicare a instituțiilor abilitate în protejarea, conservarea și restaurarea acestora, au impus adoptarea unor reguli și principii de restaurare.

Activitatea de restaurare are drept scop conservarea în timp a patrimoniului cultural și artistic, punerea în valoare a părților componente în cadrul ansamblului din care fac parte pentru realizarea unității de imagine mai aproape de aspectul pe care l-a avut inițial.

Trebuie precizat faptul ca teoria și practica restaurării are o evoluție istorică. Ea a devenit o știință la sfârșitul secolului XIX.

2. Tehnici de conservare și restaurare a frescelor

Se cunosc diverse metode de conservare – restaurare a picturii murale; metodologia se referă la o multitudine de operațiuni necesare în realizarea acestui obiectiv de către echipa de specialiști în domeniu.

Înainte oricărei operațiuni de conservare – restaurare sau intervenție asupra unui monument istoric de patrimoniu, se concepe un proiect de către specialiști. Acest proiect este avizat de Ministerul Culturii. Întocmirea lui impune parcurgerea următoarelor etape:

- documentarea inițială ce presupune culegerea informațiilor istorice din diverse surse(arhivă, beneficiar, publicații) cât și a informațiilor geografice, geologice și de microclimat;

- prelevarea datelor „în situ” include printre altele: măsurători, relevee, fotorelevee, documentație fotografică; trebuie menționat faptul că în sprijinul unei documentații cât mai complete este util fiecare tip de fotografiere: în lumină directă, în spectru infraroșu sau ultraviolet;

- în urma stabilirii stării de conservare sau degradare a obiectului supus restaurării se întocmește o listă cu problemele semnalate;

- o atenție deosebită se acordă prelevării de probe neinvazive pentru analize de laborator (fizico – chimice și biologice) pentru determinarea tipurilor de degradare și stabilirea modului de rezolvare a acestora; în urma analizelor de laborator și a testelor de aderență, fixare sau curățare se stabilesc diferite tratamente.

Pentru realizarea intervențiilor se procedează la înlăturarea stratului protector al picturii originale cu solvenți organici adecvați. În vederea limitării sau îndepărtării acțiunii umidității se apelează la diverse tehnici de tratare a suprefetei ce constituie suportul picturii murale.

În cazuri excepționale, atunci când în urma unor calamități nu mai există posibilitatea restaurării picturii murale în integritatea sa, se recurge la

extragerea zonelor care au rămas intacte pentru expunerea lor în muzeu. Porțiunile care au suferit parțial degradări vor fi restaurate în ateliere de către specialiști.

În operațiunea de extragere a unor porțiuni pictate din frescă se folosesc următoarele metode:

- extragerea doar a stratului de culoare, metodă cunoscută sub denumirea strap;
- extragerea stratului de culoare împreună cu tencuiala, metodă numită staco;
- extragerea stratului de culoare cu tencuială și zidărie, metoda stacco a massello;

3. Tehnici de realizare a frescelor murale exterioare

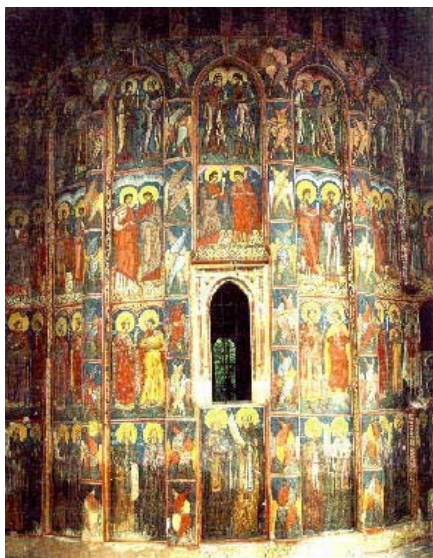
În spațiul spiritual românesc, pictura murală reprezintă una dintre cele mai spectaculoase realizări artistice, în care s-au contopit influențele bizantine și occidentale, cu tradiția autohtonă, rezultând o pictură de un rafinament artistic și etnic de excepție. Perenitatea picturii bisericești din România, dovedește profunzimea și temeinicia acestei sinteze artistice, dar și faptul că "zugravii" erau oameni de cultură, la curent cu toate inovațiile artistice ale timpurilor lor. Astăzi, pictorii muraliști din România realizează încă impresionante ansambluri de pictură bisericească, folosind cu precădere fresca, România fiind una dintre puținele țări din lume unde se mai folosește această tehnică umedă.

Fresca este un procedeu tehnic folosit în pictura murală, în care pigmentii (pulverulenți) sunt amestecați cu apă și aplicați pe un mortar de var umed (proaspăt tencuit), care îl încorporează. Tehnica frescă se bazează pe așa numitul proces de carbonatare, prin care calcarul parcurge un ciclu chimic complet și redevine piatră, formându-și la suprafață o peliculă dură, semisticloasă, asemănătoare marmurei. Odată uscată pictura în frescă nu mai este afectată de apă sau de alți agenți distructivi, impunându-se ca una din cele mai durabile tehnici ale picturii (Fig. 1).



Fig. 1. Frescă murală (zeiță)

Pentru frescă se preferă zidurile noi din cărămidă (Fig. 2). Se aplică mai întâi tencuiala numită arricio, apoi intonaco, în care se introduc materii fibroase, strat care încorporează culorile. Tencuielile sunt din materiale de umplutură (nisip, marmură etc.) și var (liantul prin excelență al frescei). Varul se prepară din piatră de calcar de cea mai bună calitate, care se stinge cu apă de râu în gropi adânci, căptușite cu scânduri. Aici se ține între 6 luni și 5 ani pentru a deveni mai puțin activ când se pictează pe el. Pentru prepararea tencuielii se folosește nisip de râu, aspru la pipăit, spălat și uscat. Acesta alături de marmura măcinată fin creează tencuieli compacte și dă o mare luminozitate picturii. Materiile fibroase tăiate mărunt constituie armătura. Ea se amestecă bine cu tencuiala înainte de a fi aplicată pe zid. Intonaco-ul cuprinde de regulă exclusiv fire fine de in sau de cânepă. Culorile cele mai folosite în frescă sunt cele naturale, îndeosebi pământurile. Diluantul culorilor este apa curată, apa de var, sau laptele de var. Pictura se execută de obicei de sus în jos pentru evitarea stropirilor accidentale.

**Fig. 2.** Biserica 'BUNA VESTIRE' a MĂNĂSTIRII MOLDOVIȚA - vedere din sud

Bisericile moldovenești cu fresce exterioare datează din secolul XVI, mai precis din anii de după 1530. În acel timp mai multe biserici ctitorite de domnitorul Petru Rareș (1527-1538; 1541-1546) și de alți mari boieri ai țării au fost împodobite cu minunate fresce exterioare.

Este adevărat însă, că pentru anumite biserici din secolul XV (Probota Veche, construită după 1456; Putna, 1469; Sfântul Nicolae din Rădauți, 1481-1486; Sfântul Ioan din Vaslui, după 1490), exista mărturii documentare și arheologice care atestă prezența în Moldova a unei picturi exterioare într-un context de decor arhitectural. Un studiu recent asupra evoluției decorului arhitectural a identificat o anumită tendință de simplificare a fațadelor, manifestată după 1501, indice semnificativ al pregătirii bisericilor în vederea unor vaste desfășurări iconografice exterioare.

Simplificarea fațadelor bisericilor a fost determinată de mai mulți factori:

- existența unei comenzi speciale inițiată de domn și având tot sprijinul acestuia și al înaltului cler
- crearea de noi tipuri arhitecturale
- elaborarea unei teme și a unui program iconografic original cu mesaje și finalitate explicită, configurată cum se cuvine pe plan semantic și artistic
- existența unor ateliere și a unor artiști autohtoni capabili să satisfacă exigențele artistice ale competenților.

Prototipul arhitectural (Fig. 3) al acestor biserici este elaborat în Moldova de-a lungul secolului al XV-lea, într-o ambianță culturală marcată de influența Bizanțului și a Serbiei.

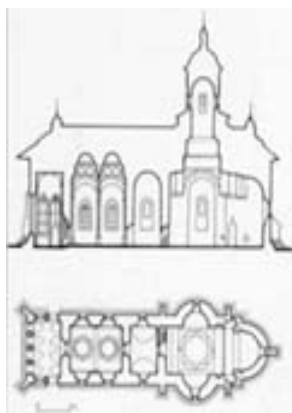


Fig. 3. Prototip arhitectural

Moldova se distinge de modelul sârbesc prin absența pilaștrilor din zidărie care flancau absidele și susțineau turnul clopotniței pe naos. Rolul lor este preluat de arce butante sprijinite pe console. Presiunea este astfel transmisă contraforturilor conform modelului gotic. Constructorii moldoveni au găsit un sistem original de a reduce diametrul interior al turlei prin mijlocirea mai multor arce de bolta dispuse pieziș sau chiar intersectate în același plan atunci când nu susțin decât cupolele. Acest sistem se aseamănă cu soluțiile constructive armeniene și orientale. Din punctul de vedere al planului, bisericile moldovenești adoptă soluții originale, introducând o gropniță între naos și pronaos.

Această tendință de dezvoltare a planului în lungime - proprie arhitecturii moldovenești - este confirmată de prezența pe partea vestică a bisericilor a pridvorului deschis (Moldovița Veche, Neamț, 1497; Sfântul Gheorghe, Suceava; Probota) sau a pridvorului închis (Bailești, 1493; Părâuț, 1522; Humor, 1530; Baia, 1532; Moldovița, 1532), ceea ce diversifică soluțiile arhitecturale pentru satisfacerea mai multor funcții: clopotniță, extinderea gropniței, loc de pocăință, spațiu de protecție al intrării și de liberă comunicație între exterior și interior.

O întreagă serie de elemente constructive sau decorative ale stilului gotic (contraforturi, bolta cu penetrații sau bolta pe nervuri, ancadramentele ferestrelor împrumutată din arhitectura laică) au fost identificate și pe șantierele din Transilvania. Acest fapt subliniază originalitatea cu care noua arhitectură împletește tradiția constructivă bizantină și gotică. Silueta edificiilor, puternic individualizată de linia frântă ascendentă a acoperișurilor cu articulații multiple, contribuie într-o manieră decisivă la definirea aspectului specific și original al arhitecturii moldovenești.

4. Concluzii

Se recomandă abordarea interdisciplinară a obiectivului de restaurat în vederea găsirii de soluții compatibile pentru toate problemele ce necesită rezolvare.

Efectuarea intervențiilor asupra unei fresce se realizează cu respectarea unor principii de bază cu scopul de a evita alterarea picturii inițiale. Procesul de restaurare trebuie să fie durabil, eficient, rezistent în timp și reversibil.

Este foarte important ca materialele utilizate să permită revenirea în timp asupra intervenției de restaurare a picturii. Pentru aceasta se impune

utilizarea pigmentilor puri, naturali, pământuri, oxizi și lacuri, caracterizați printr-o foarte bună rezistență la lumină ce permit amestecarea cu diferite tipuri de lianți (uleiuri, rășini naturale și zeamă de var).

Referințe bibliografice

- [1] E. Braniște, *Programul iconografic al Bisericii Ortodoxe. Îndrumar pentru zugravii de biserici*, **BOR**, 5-6, an ZCII, p. 730771, 1974.
- [2] C. Cennini, , **Tratat de pictură**, Ed. Meridiane, București, 1977.
- [3] I. Crăciunaș, , *Un capitol unic al artei universale: bisericele cu pictură murală*, **M.S.**, XLVII, pp. 9-12, 1971.
- [4] V. Drăguț, C. Nicolescu, (coord.), **Monumente istorice bisericești din Mitropolia Moldovei și Sucevei**, Ed. Mitropoliei și Sucevei, Iași, 1974.
- [5] V. Drăguț, C. Nicolescu, (coord.), **Arta românească. Preistorie, antichitate, evul mediu, renaștere, baroc**, Editura Meridiane, București, 1982.
- [6] P. Evdochimov, **Arta icoanei o teologie a frumuseții**, Editura Meridiane, București, 1993.
- [7] D. Din Furna, , **Carte de pictură**, Ed. Meridiane, București, 1979.
- [8] C.L. Moldoveanu, *Principii de conservare - restaurare a lăcașurilor de cult*, disponibil la http://patriarhia.ro/images/pdf/Patrimoniu/Principii_de_conservare.pdf, accesat la 14.09.2015
- [9] C. Nicolescu, , **Moștenirea artei bizantine în România**, Editura Meridiane, București, 1971.
- [10] C. Nicolescu, , **Mănăstirea Moldovița**, Editura Meridiane, București, 1965.
- [11] I.C.A. Sandu, I. Sandu, P. Popoiu, A. van Saanen, **Aspecte metodologice privind conservarea științifică a bunurilor de patrimoniu cultural**, Ed. Corson, Iași, (ISBN 973-8225-19-1), 2001.
- [12] I.C.A. Sandu, I. Sandu, C. Luca, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**, Vol.II. Autentificarea și determinarea stării de conservare a picturilor vechi, Ed. Performantica, (ISBN 973-730-048-3 și 973-730-075-0), Iași, 2005.
- [13] I. Sandu, I.C.A. Sandu, V. Vasilache, M.L. Geaman, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**, Vol. IV. Determinarea stării de conservare și restaurarea picturii de șevalet, Ed. Performantica, (ISBN 973-730-048-3 și 973-730-242-7) Iași, 2006.

- [14] I. Sandu, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**, Vol. V. Identificarea materialelor picturale, Ed. Performantica, (ISBN 973-730-048-3 și 973-730-049-1) Iași, 2007.
- [15] Săndulescu, C., **Materiale și tehnica picturii**, Editura Marineasa, Timișoara, 2000.
- [16] V. Vătășianu, **Studii de artă vecheromânească și universală**, Editura Meridiane, București, 1987.

TRIPLA SEMNIFICAȚIE A ZILEI DE 9 MAI

Col. (rtr.) Constantin CHIPER
Asociația Națională Cultul Eroilor "Regina Maria"
Prahova, Ploiesti

1. Introducere

În evoluția milenară a poporului român, evenimentele de la 9 mai 1877 și 9 mai 1945, precum și Ziua Europei, se înscriu ca momente glorioase ale luptei românilor pentru libertate, unitate și independență. Sărbătorirea zilei de 9 mai este pentru poporul nostru un prilej de îndreptare a gândurilor pline de recunoștință către generațiile de luptători și eroi pentru dreptate socială, libertate, unitate și independență.

2. 9 Mai 1877 - moment de cotitură în istoria poporului român

Apărarea independenței și a libertății patriei a reprezentat din totdeauna o valoare supremă pentru poporul nostru. Începând din epoca veche și continuând cu epocile medie, modernă și contemporană, înaintașii noștri au purtat grele bătălii împotriva năvălitorilor străini, a regatelor și imperiilor vremii. Inaugurând epoca modernă, secolul revoluțiilor (1784-1878) a descătușat energiile poporului român, asigurând depășirea tuturor obstacolelor ridicate de cercurile ultraconservatoare externe. Întinzând pe calea deschisă de răscoalele și revoluțiile din 1784, 1821 și 1848-1849, națiunea română a realizat, prin actul energic din ianuarie 1859, Unirea Moldovei cu Țara Românească (Muntenia și Oltenia) și a pus bazele statului modern, România, sub domnia lui Alexandru (după unele izvoare istorice, Alecsandru sau Alessadru) Ioan Cuza.

Urmărind cu atenție ridicarea la luptă împotriva Imperiului Otoman a popoarelor balcanice (Serbia, Muntenegru, Bosnia, Herțegovina și Bulgaria), precum și dorințele revanșarde ale Rusiei țariste, reprezentanți ai guvernului României au avut o întrevedere cu reprezentanți ai guvernului Rusiei țariste, la data de 29 septembrie / 11 octombrie 1876, la Livadia, în Crimeea. Partea română a acceptat, în principiu, pe baza unei convenții care s-a semnat la data de 4/16 aprilie 1877, trecerea armatei ruse prin teritoriul României,

spre Balcani, în cazul unui război ruso-otoman. Guvernul Rusiei se angaja să apere integritatea teritorială a țării noastre și să respecte drepturile și rânduilele politice ale Statului Român.

Guvernul României a declarat mobilizarea generală, la data de 6/18 aprilie 1877, aducând sub arme 120.000 de oameni, dintre care 58.700 făceau parte din armata de operații. Conform înțelegerii, trupele române au ocupat poziții de apărare pe Dunăre. La data de 10/22 aprilie 1877 relațiile diplomatice dintre România și Imperiului Otoman s-au întrerupt. În ziua de 11/23 aprilie 1877 armata țaristă a trecut frontiera României și, la data de 12/24 aprilie 1877, Rusia a declarat război Imperiului Otoman. Armata turcă a ripostat, la 21 aprilie / 3 mai, bombardând cu artileria orașul Brăila, și apoi, la 26 aprilie / 8 mai, localitățile Calafat, Bechet, Oltenița și Călărași. Concomitent, artileria română a răspuns agresiunii otomane, bombardând fortăreața Vidin.

În zilele de 28/29 aprilie / 10/11 mai, Parlamentul României a adoptat o moțiune prin care s-a declarat starea de război cu Imperiul Otoman. După numeroase inițiative economice, diplomatice și de apărare, menite a consolida statul modern, Sesiunea extraordinară a Adunării Deputaților a proclamat, la data de 9/17 mai 1877, printr-un act legitim de voință și autodeterminare națională, independența de stat a României. Ministrul de externe, Mihail Kogălniceanu, interpelat de deputatul Nicolae Merfe, a declarat în fața adunării: „Suntem independenți, suntem națiune de sine stătătoare..., suntem o națiune liberă și independentă”. O interpelare asemănătoare a venit și de la Senat, în ziua de 10/22 mai, din partea senatorului Alexandru Orăscu, la care Mihail Kogălniceanu a dat un răspuns asemănător celui de la Camera: „Declarăm dar, că de aici încolo ne așteptăm la o viață independentă, la o viață de sine stătătoare...”.

Proclamarea independenței a fost salutăată cu entuziasm de toți locuitorii țării, dar și de românii din provinciile istorice aflate încă sub dominație străină. Adeziunea largă, de masă, la actul din 9/21 mai 1877, care însemna realizarea unuia dintre idealurile urmărite prin secole de înaintași, a stat la temelia sprijinului neprecupețit acordat de întreaga noastră națiune oștirii române, angajate în războiul menit să consacre independența deplină a țării. Din prima și până în ultima zi a confruntărilor, populația a contribuit masiv, cu bani, alimente, obiecte de îmbrăcăminte, medicamente, furaje și alte bunuri, la înzestrarea, echiparea și întreținerea unităților operaționale. Numeroși locuitori s-au oferit să participe, ca voluntari, la marile bătălii desfășurate în sudul Dunării. Toate aceste aspecte au conferit războiului din 1877-1878 un caracter popular și național, asigurând oștirii, pe lângă sprijinul material, un însușitor suport moral.

După insuccesele armatei ruse, în cele două bătălii de la Plevna, din datele de 8/20 și 18/30 iulie 1877, Marele Duce Nicolae, comandantul suprem al armatelor rusești, a adresat o telegramă principelui Carol I, care se afla la Cartierul General al Armatei Române, stabilit în localitatea Poiana Mare, județul Dolj, cerându-i cu insistență să treacă armata română peste Dunăre, în Bulgaria. La data de 19/31 iulie 1877, primele unități ale armatei române au trecut Dunărea și au luat în primire podul de vase de la Zimnicea-Șiștov.

În ziua de 10/22 august 1877, unități ale armatei române din Divizia a 4-a română au primit „botezul focului” în fața Plevnei. La data de 27 august / 8 septembrie 1877 s-a desfășurat primul atac românesc al Regimentului 13 Dorobanți Iași/Vaslui, în direcția redutei Grivița din sistemul de apărare al Plevnei, cucerindu-se o poziție întărită în fața redutei.

În ziua de 30 august / 11 septembrie 1877 s-a desfășurat a treia bătălie de la Plevna, una dintre cele mai mari din timpul războiului, în care au participat și prahovenii din Regimentul 7 Dorobanți, Brigada 4 Călărași, Regimentul 4 Călărași și Batalionul 2 Vânători de Câmp. După o eroică înclăștare, trupele române au ocupat puternica redută Grivița I. În timpul confruntărilor au pierit aproape 800 de luptători, în frunte cu maiorul Gheorghe Șonțu, din Regimentul 10 Dorobanți Putna/Vrancea, și căpitanul Valter Mărăcineanu, din București. Nereușindu-se ocuparea cetății Plevna, s-a hotărât prelungirea asediului ei. Două detașamente din armata română și armata rusă au luptat pentru ocuparea Cetății Rahova, în zilele de 7/19-9/21 noiembrie 1877, întrerupându-se legăturile cu cetățile Plevna și Vidin. Detașamentul format din ostași ruși și români era comandat de generalul rus Meyendorf și detașamentul format din ostași români a fost comandat de colonelul Slăniceanu. Dintre ofițerii căzuți în lupte trebuie evidențiați maiorii Constantin Ene, din Bacău, și Dimitrie Giurăscu, din Pitești. În ziua de 28 noiembrie / 10 decembrie 1877 trupele române au cucerit puternicele redute de la Opanez, obligându-l pe generalul Osman-pașa să capituleze, împreună cu cei 45.000 de ostași pe care i-a condus în lupte.

De la data de 1/13 decembrie 1877 trupele române s-au îndreptat spre cetatea medievală Vidin, cucerind, rând pe rând, avanposturile sale Smârdan, Tatargic, Inova, Novoselce, Belogradcic și, în final, Vidinul. În ziua de 23 ianuarie / 4 februarie 1878 s-a semnat armistițiul în războiul ruso-româno-turc. Generalul Izet-pașa s-a predat trupelor române, împreună cu cei 10.000 de ostași turci, care s-au aflat în cetatea Vidin.

Tratatul de pace ruso-turc, din 19 februarie / 3 martie 1878, de la San Ștefano, stipula recunoașterea independenței României, alături de acelea ale Serbiei și Muntenegrului, precum și autonomia Bulgariei. Dobrogea era cedată Rusiei, care-și rezerva dreptul s-o schimbe „cu partea Basarabiei

cedată României prin Tratatul de pace de la Paris, din 1856, după războiul rus și coaliția europeană din anii 1853-1856”.

În perioada 1/12 iunie – 1/12 iulie 1878 s-a desfășurat Congresul internațional de la Berlin. Aici s-a recunoscut independența de stat a României și drepturile ei asupra Dobrogei, iar județele Bolgrad, Cahul și Ismail, din sudul Basarabiei, retrocedate Moldovei prin Tratatul de la Paris din 1856, au fost încorporate din nou în cadrul Imperiului țarist.

Armata Română a pierdut pe teritoriul Bulgariei 10.000 de oameni, care au semnat cu viața lor actul independenței de stat a României. În ziua de 8/20 octombrie 1878, armata română și-a făcut intrarea triumfală în București, pe Podul Mogoșoaiei, care, de la acel moment, poartă numele de Calea Victoriei.

Moment de cotitură în istoria poporului român, proclamarea independenței, consacrată pe câmpurile de bătălie și apoi recunoscută pe plan internațional, a deschis perspective favorabile dezvoltării în ritm susținut a societății românești. Cucerirea independenței a pregătit condițiile pentru întregirea țării, prin actul istoric al Marii Uniri din anul 1918.

3. 9 mai 1945 - încheierea celui de al doilea război mondial în Europa

Către sfârșitul primei decade a lunii mai 1945, sutelor de mii de combatanți din armatele participante la bătălia pentru înfrângerea Germaniei, aflate în primele linii în Podișul Boemiei, pe Elba, în zonele Linz sau Graz, din zonele muntoase ale Austriei, le-a fost dat, în sfârșit, să trăiască momente înălțătoare prin liniștea bruscă, ieșită parcă din obișnuința omenească, apărută în urma încetării luptelor. În noaptea de 8 spre 9 mai, la ora 2:00, în cartierul berlinez Karlshorst, conducătorii celui de-al treilea Reich au semnat actul capitulării necondiționate în fața reprezentanților principalelor puteri aliate. În mod oficial, cel de-al doilea război mondial în Europa luase sfârșit prin strălucita victorie a Națiunilor Unite asupra Germaniei naziste. Pe cea mai mare parte a frontului au amuțit tunurile și mitralierele, încetând exploziile infernale. Doar în sectoarele în care acționau trupele sovietice și române, în Podișul Boemiei, luptele au mai durat câteva zile, până la 12 mai, datorită refuzului grupării germane care activa în această zonă de a depune armele.

Marea victorie asupra fascismului a găsit armata română în prima linie, alături de celelalte forțe ale coaliției antihitleriste. Prin mobilizarea întregului său potențial material și uman, prin jertfele date pe câmpurile de luptă, poporul român și-a înscris numele la loc de cinste în cronică războiului, el aducându-și o contribuție de preț la salvarea civilizației umane, grav amenințate de puterea nazistă. Prin mutarea, aproape instantanee, cu câteva sute de km a frontului până către granițele Bulgariei, Iugoslaviei și

Ungariei, Înaltul Comandament al Wehrmachtului s-a văzut nevoit să abandoneze spațiul balcanic, Germania fiind amenințată direct și dinspre sud-est. Ostașii români s-au bătut apoi cu îndârjire, în cooperare cu trupele sovietice din compunerea Fronturilor 2 și 3 Ucrainean, pentru desăvârșirea eliberării teritoriului național de sub ocupația horthysto-hitleristă și, mai departe, pe teritoriile Ungariei, Cehoslovaciei și Austriei, până la victoria finală. Suma totală a efectivelor române participante în luptele pentru înfrângerea fascismului a depășit 540.000 de oameni, iar tributul de sânge plătit de cele două armate române, Armata 1-a și Armata 4-a, care s-au găsit aproape tot timpul în ofensivă, măbind de regulă pierderile, s-a ridicat la aproape 170.000 de morți, răniți și dispăruți. Ostașii români s-au bătut cu trupele hitleriste și horthyste timp de 265 de zile, din august 1944 și până în mai 1945, au luat pieptiș 20 de masive muntoase importante, au forțat 12 mari cursuri de ape, au eliberat 8717 localități și alte zone populate din România, Ungaria, Cehoslovacia și Austria, dintre care 53 de orașe. Trupele române combatante au capturat aproximativ 120.000 de prizonieri și au ucis în timpul luptelor circa 20.000 de militari. De asemenea, românii au distrus sau capturat însemnate cantități de muniții, armament și tehnică de luptă. În total, Armata română a scos din luptă echivalentul din acea vreme a 14 divizii germane și ungare. Faptele de arme, de cutezanță, eroism și pricepere ostășească săvârșite de militarii români pe frontul antihitlerist au fost evidențiate în numeroasele ordine de zi pe care le-au dat ministrul de război, precum și comandanții de armate, de corpuri de armată și de divizii în timpul acestui război.

Demn de subliniat este faptul că participarea României la înfrângerea inamicului s-a sprijinit exclusiv pe resursele economice și financiare ale țării, fapt aproape singular în rândurile statelor mijlocii și mici, componente ale coaliției antihitleriste. Întreaga armată română care a acționat pe frontul antifascist a fost înzestrată și aprovizionată prin eforturile poporului român, cheltuielile economico-financiare ale statului în perioada războiului antihitlerist trecând cu mult peste un miliard de dolari, echivalent în valută raportat la anul 1938.

Acțiunea militară a României desfășurată în cadrul coaliției antihitleriste a adus și importante beneficii strategice și operativ tactice, grăbind victoria asupra armatei naziste. Comparativ cu aportul altor state ale Națiunilor Unite participante la război, contribuția României la obținerea marii biruințe de la 9 mai 1945 se situează la loc de frunte, definit ca atare de unele personalități politice și militare din țările aliate.

Cu toate acestea, statutul internațional al României la sfârșitul celui de-al doilea război mondial a fost fixat în mod nedrept, prin Convenția de armistițiu semnată la Moscova, la 12 septembrie 1944, și prin „înțelegerile”

convenite în capitala sovietică, în octombrie 1944, între Stalin și Churchill, privind delimitarea sferelor de influență în Europa centrală, de est și de sud.

La Paris, în pofida aportului ei considerabil – militar, economic și uman – la marea victorie aliată din mai 1945, România a fost tratată ca un stat învins, clauzele teritoriale, politice, economice și militare fiind oneroase. Tratatul de pace cu România, semnat la 10 februarie 1947, nu a recunoscut cobeligeranța țării noastre din anii 1944-1945, fapt ce a constituit o mare nedreptate săvârșită față de poporul român.

Omagierea ostașilor care și-au dat viața pentru înfrângerea fascismului trezește cele mai alese sentimente în rândurile oștirii și a populației civile, care iartă, dar nu uită jertfele bunicilor și părinților noștri pentru apărarea pământului strămoșesc.

4. 9 mai - Ziua Europei

După încheierea celui de-al doilea război mondial, mai multe personalități marcante ale vieții politice europene au fost preocupate de crearea unor instituții pentru apărarea păcii și prevenirea izbucnirii unor noi conflicte armate.

9 mai 1950 este considerată ziua de naștere a Uniunii Europene. Din inițiativa lui Jean Monett, consilier pe probleme economice și om politic francez, și a lui Robert Schuman, eminent jurist și ministru al afacerilor externe al Franței, în perioada 1948-1952, a fost prezentată Declarația Schuman, planul care propunea cancelarului Germaniei din perioada 1949-1963, Konrad Adenauer, exercitarea unui control comun asupra producției de cărbune și oțel, materiile prime cele mai importante pentru industria armamentului. Ideea de bază era aceea că o țară care nu deține controlul asupra producției de cărbune și oțel nu va avea mijloacele necesare pentru a lupta într-un război.

În urma unor intense contacte diplomatice, la data de 18 aprilie 1951, în conformitate cu prevederile Tratatului de la Paris, a luat ființă Comunitatea Europeană a Cărbunelui și Oțelului (CECO), formată din: Franța, Germania de Vest, Italia, Belgia, Luxemburg și Olanda.

Comunitatea Economică a Cărbunelui și Oțelului, creată ca organizație supranațională, a devenit fundația pentru înființarea Comunității Economice Europene (CEE), în urma semnării Tratatului de la Roma, la data de 25 martie 1957.

Comunitatea Economică Europeană a fost redenumită ulterior Comunitatea Europeană (CE), prin încheierea Tratatului de la Maastricht

(Olanda), semnat la data de 7 februarie 1992, care a pus bazele formale ale Uniunii Europene (UE).

5. Concluzii

Ultima amendare a bazelor constituționale ale Uniunii Europene a fost făcută prin Tratatul de la Lisabona, care a intrat în vigoare la data de 1 decembrie 2009.

Uniunea Europeană funcționează printr-un sistem de instituții supranaționale, independente și interguvernamentale, care iau decizii prin negociere între cele 28 de state membre.

România a aderat la principiile Uniunii Europene în anul 1995, iar la data de 25 aprilie 2005 statele membre i-au confirmat adeziunea, fiind primită, împreună cu Bulgaria, la data de 1 ianuarie 2007, în Uniunea Europeană.

EXPERTIZA SUPORTULUI PAPETAR DIN DOCUMENTELE CONTRAFACUTE

Ioan Cristinel NEGRU¹, Daniel POTOLINCA², Marius PADUARU²,
Viorica VASILACHE², Ovidiu TANASA², Ion SANDU²,

¹ Inspectoratul Teritorial al Poliției de Frontieră Iași, str. George Cojbuș nr. 3-5 Iași, România;

² Universitatea "Al. I. Cuza" din Iași, 22 Blvd. Carol I, 700506, Iași, România;

Abstract: În lucrare se prezintă, pe baza elementelor de siguranță și a procedurilor de realizare a suporturilor papetare din documentele actuale de călătorie, câteva cazuri de falsificare a pașapoartelor întâlnite la trecerile de frontieră în ultimul timp. Se dau o serie de date privind investigarea lor științifică și modul de evidențiere a falsului.

Cuvinte cheie: pasaport, fibre, imprimare, strat glazurat.

1. Introducere

Prin expertiza criminalistică a documentelor se poate stabili forma de falsificare sau contrafacere a celor autentice [1], rolul și condiționarea acestora având o strânsă legătură cu evoluția societății [2]. Expertiza criminalistică a documentelor se deosebește de alte genuri de examinări criminalistice prin scopul urmărit: identificarea autorului unui înscris; expertiza tehnică a documentelor (starea tehnică, caracteristici structurale și funcționale, tehnologia de punere în opera – operații și procese la fabricare) și expertiza fizico-chimică a documentelor (natura chimică a metalelor, starea lor de conservare, caracteristici arheometrice, artefactometrice și chemometrice etc.) [3]. Expertiza fizico-chimică a documentelor contrafăcute are un rol foarte important în dovedirea vinovăției și aflării făptuitorului [4, 5]. În acest sens, lucrare prezentată date privind examinarea fizico – chimică a suportului papetar din documentele suspecte a fi falsificate sau contrafăcute, implicând tehnici microscopice (microscop optic cu sistem de preluare imagini OLYMPUS și microscopia electronică de baleaj SEM) pentru a stabilirea naturii materialului papetar din suportul autentic și din cel contrafăcut.

2. Materiale și metode

După 2007, moment în care România a devenit țară membră a Uniunii Europene [6] la trecerile de frontieră au fost indentificate un număr mare de documente de călătorie contrafăcute, dintre care amintim: pașapoarte, cărți de identitate, vize, cărți de înmatriculare, valută, certificate și titluri de valoare și a altor titluri de valoare emise de către state, cărți de credit și mijloace de plată, procuri și documente notariale [7-9].

Dintre acestea, în lucrarea de față sunt luate în discuție o serie de documente greu de identificat la prima vedere, sub forma falsului parțial, respectiv trei pașapoarte românești cu fila informatizată contrafăcută. Din documentele sus menționate au fost preluate probe minuscule care au fost comparate cu o probă etalon (dintr-un document autentic) În identificarea acestora s-au folosit analiza microscopică (microscop optic cu sistem de preluare imagini OLYMPUS) și microscopia electronică de baleaj (SEM).

3. Rezultate și discuții

3.1. Analiza SEM

La proba etalon se poate observa pe avers atât stratul glazurat dintre folia de protecție și fila cu datele de identificare cât și o claritate foarte bună a fibrelor din componenta suportului celulozic (Fig. 1.a). În cazul prime probe prelevată dintr-un document fals s-a constatat lipsa stratului glazurat de pe avers, nu se mai poate face o distincție clară a fibrelor din componenta hârtiei (Fig. 1.b). La cea de-a doua probă a fost adăugată o file peste cea autentică (Fig. 1.c), satinajul suportului autentic a fost distrus, datorită folosirii substanțelor de lipit care au pătruns în masa hârtiei fibrele nu se mai pot observa atât pe avers cât și pe revers. În cazul ultimei probe supusa analizei se poate observa cum a fost distrus stratul glazurat precum și fibrele din componenta hârtiei, datorită intervenției cu substanțe chimice pentru ștergerea fotografiei (Fig. 1.d).

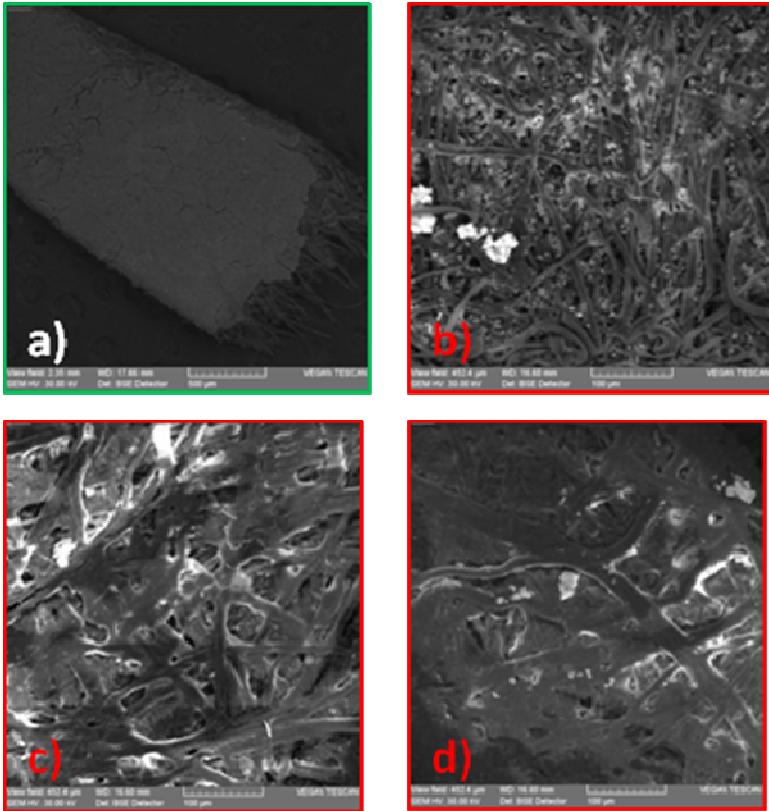


Fig. 1. Examinarea SEM a aversului

Examinând reversul probei din documentul autentic se observă o calitate superioară a hârtie utilizate pentru actele de identitate, precum și o rezoluție foarte bună a fibrelor celulozice (Fig. 2.a). Datorita folosirii unei hârtii obișnuite fibrele celulozice din componența acestuia nu mai au aceeași calitate ca în documentul autentic, neputându-se face o distincție clară între ele (Fig. 2.b). Reversul probei este autentic dar datorită folosirii substanțelor chimice pentru a șterge datele de identificare de pe fila autentică și a substanțelor de lipit acesta își pierde din calitate, fibrele fiind aproape insesizabile (Fig. 2.c). Reversul ultimei probe contrafăcute este asemănător cu cel anterior numai că în acest caz fibrele sunt deteriorate doar ștergerii chimice (Fig. 2.d).

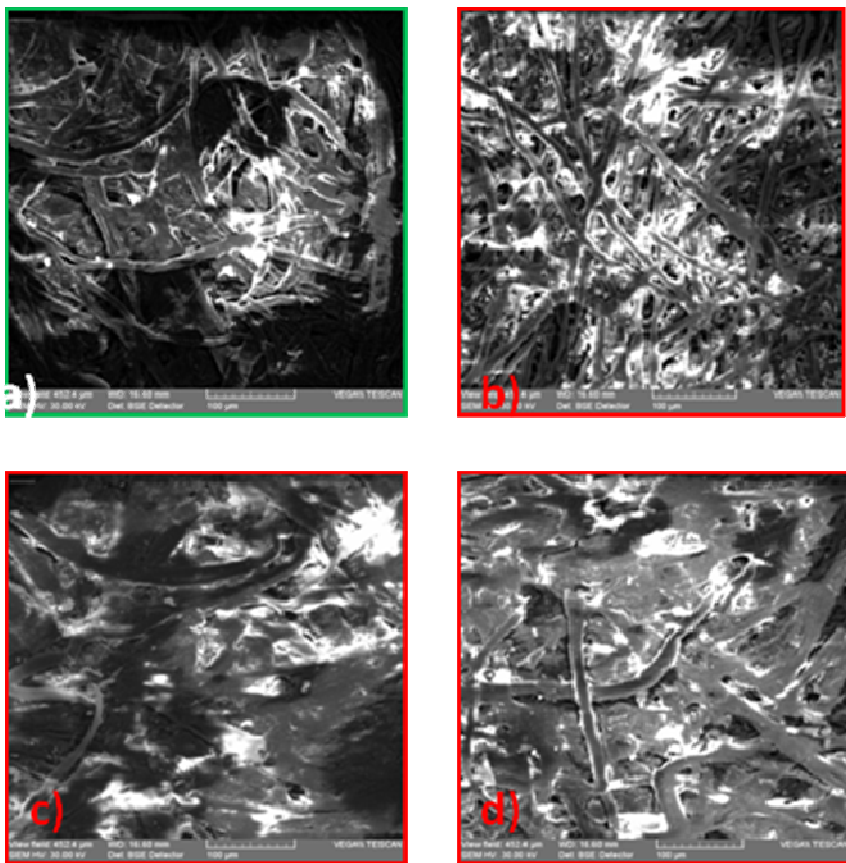


Fig. 2. Examinarea SEM a reversului

În tabelul de mai jos este prezentată compoziția elementelor chimice ale documentului autentic cât și a probelor prelevate din documentele contrafăcute. Se poate observa o aglomerare de substanțe chimice la documentele contrafăcute fie datorită hârtiei de proastă calitate fie intervenției cu diferiți reactivi chimici.

Tabelul 1. Compoziția chimică a probelor analizate

	Compoziția elementală (procente de masă)										
	C	Si	Al	S	Na	K	Ca	Cu	Cl	Ti	O
P1-glazură	12.057	25.157	0.453	0.698	-	-	-	-	-		61.635
P1-avers	14.644	3.800	3.833	-	-	0.693	-	-	-	-	77.030
P1-revers	19.444	0.976	0.877	-	-	-	-	-	-	-	78.703
P2-avers	12.166	0.322	0.295	0.237	-	1.048	8.129	1.501	0.412	-	75.890
P2-revers	10.802	0.482	0.472	0.281	1.429	1.180	8.529	-	0.547	-	76.278
P3-avers	17.885	1.329	1.813	-	1.721	0.469	-	-	0.543	-	76.240
P3-revers	13.242	2.001	2.449	-	2.303	0.187	1.713	1.079	0.178	2.445	74.403
P4 – avers	17.713	1.726	2.313	0.205	2.031	0.420	0.472	1.609	0.648	-	72.864
P4 – revers	17.464	1.639	2.163		1.700	0.361	-	-	0.443	-	76.229

4. Analiza microscopică

În Fig. 3.a se poate observa că aversul documentului autentificate protejat cu o folie de protecție de tip TKO (element de securitate iridiscent bazat pe difracție, cunoscut sub numele de Dispozitiv Optic de Difracție cu Imagine Variabilă), desenul de fond este realizat printr-o imprimare offset. Analizând prima probă dintr-un document contrafăcut (Fig. 3.b), se observă lipsa foliei de protecție TKO, de asemenea desenul de fond este realizat printr-o imprimare inkjet (puncte dispuse în mod aleatoriu). În cazul celei de-a doua probe dintr-un document contrafăcut se observă o deteriorare a foliei de protecție imprimarea fondului este realizată laser color, fibrele din satinajul hârtiei sunt vizibile (Fig. 3.c). La ultima probă analizată desenul de fond este autentic (offset), dar datorită ștergerii chimice a datelor de identificare acesta și-a pierdut din claritate (Fig. 3.d). De asemenea folia de protecție este deteriorată, iar stratul glazurat care proteja suportul celulozic a fost distrus.

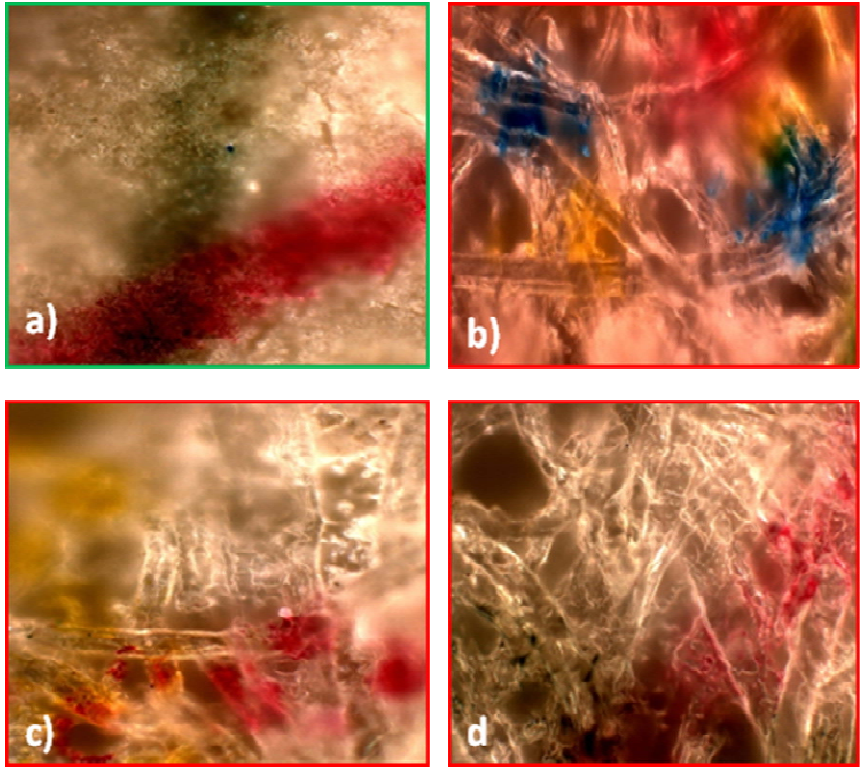


Fig. 3. Examinarea microscopică a aversului

5. Concluzii

Cercetarea documentelor suspecte de a fi falsificate sau contrafăcute are loc în cadrul expertizei criminalistice sau a constării tehnico – științifice prevăzute de legea penală ca mijloace materiale de probă. Rezultatele examinărilor fizico – chimice a suportului de hârtie al documentelor suspecte sunt extrem de importante în cercetarea criminalistică a acestora, oferind informații semnificative pentru rezolvarea cauzei. Menționăm că în majoritatea cazurilor, aceste informații sunt utile numai cu coroborarea rezultatelor obținute prin analiza materialelor scripturale folosite la realizarea grafică sau olografă a documentelor examinate.

Referințe bibliografice

- [1] J.P. Chapman, *Determining the Security Enhancement of Biometrics in E-Passports*, **International Center for Information Technology, Seminar Biometry & Security**, Bonn, November 30, 2009.
- [2] ICAO Doc 9303, *Specifications for Electronically Enabled MRTDs with Biometric Identification Capability*, **Machine Readable Travel Documents Part 3, Machine Readable Official Travel Documents**, Volume 2, 2008.
- [3] D. Potolinca, I. Sandu, G.I. Olteanu, G. Drochioiu, I. Mangalagiu, V. Sirbu, *Cercetarea criminalistică a elementelor de siguranță a documentelor de frontieră ilicite*, **Creativity in European Context, International Workshop**, Iasi, 11 May 2012, pp. 363-376;
- [4] M.G. Stoian, D.L. Feraru, *Rolul expertizei fizico-chimice în stabilirea falsurilor și contrafacerilor de documente*, **Revista de Criminologie, Criminalistica și Penologie**, 3/4, 2013, p. 152-159.
- [5] M.G. Stoian, D.L. Feraru, *Expertiza fizico-chimică -- mijloc de probare a falsurilor și contrafacerilor de cărți de identitate și de banknote*, **Revista de Criminologie, Criminalistica și Penologie**, 3/4, 2013, p. 17-26.
- [6] C.I. Negru, D. Potolinca, I. Sandu, *Tehnici de imprimare întâlnite la documentele de călătorie*, **Creativity in European Context, International Workshop**, Iasi, 11 May 2013, pp. 153-160.
- [7] C.M. Borota, *Printing techniques used to secure border crossing documents*, **International Journal of Criminal Investigation**, 2(1), 2012, pp. 21 – 40.
- [8] D. Potolinca, I. Sandu, G.I. Olteanu, G. Drochioiu, V. Sirbu, *The study of documents counterfeit procedures by analyzing the security elements*, **International Journal of Criminal Investigation**, 2(3), 2012, pp. 221 – 233;
- [9] D. Potolinca, C.I. Negru, I. Sandu, *Procedee întâlnite la falsificarea documentelor de călătorie*, **Creativity in European Context, International Workshop**, Iasi, 11 May 2013, pp. 147-152;

PROCEDEE MODERNE DE CURĂȚARE A PICTURILOR VECHI ÎNEGRITE DE NEGURA TIMPULUI

Cosmin Tudor IURCOVSCHI¹, Ion SANDU², Silvea PRUTEANU¹,
Viorica VASILACHE², Marius MUNTEANU¹, Vasile PELIN¹, Ovidiu
Petru TĂNASĂ¹, Irina Crina Anca SANDU³

¹ Universitatea Alexandru. Ioan Cuza din Iași, Facultatea de Geografie și Geologie, Blvd. Carol I, nr. 20A, 700506, Iași, România

² Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași, Departamentul de Științe ale Naturii, Platforma Interdisciplinară ARHEOINVEST, Blvd. Carol I, nr. 11, 700506, Iași, România

³ Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, Palácio do Vimioso, Largo Marques de Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal

E-mail: tudor460@yahoo.com

Abstract: În lucrare se prezintă procedee moderne de curățare a picturilor vechi de patrimoniu înegrite de negura timpului. Diversele depuneri, deteriorări și degradări datorate factorilor de mediu, dar și omul prin manipulare, etalare sau intervenții anterioare neautorizate impun o serie de măsuri de consolidare și preservare preliminară, urmată de curățare. Aceste operații sunt delicate, luând în considerație faptul că, unele picturi au stare de conservare precară, iar depunerile sunt puternic aderente cu efecte de ancrasare oxidativă sau cornifiere termică, pe de o parte operațiile de curățare trebuie să fie neagresive, fără a afecta patina de vechime, vernisul nedegradat, laviurile și alte straturi subțiri superficiale. Curățarea ar trebui să se oprească exact în punctul unde încep straturile de culoare originale. Lucrarea prezintă pe lângă procedeele moderne de curățare și a problemelor întâlnite în practica intervențiilor preliminare pe picturi vechi înegrite, cu depuneri aderente, deteriorări și degradări precare.

Keywords: picturi vechi, depuneri, repictări, revernisări, repoleiri, consolidare preventivă, curățare eco-compatibilitate, testul de spălare, monitorizare intervenții, evaluare risc

1. Introducere

Îndepărtarea depunerilor aderente de pe picturile vechi de patrimoniu este cea mai delicată intervenție, aceasta impunând multă atenție și precizie, operându-se pe suprafețe mici, de câțiva centimetri pătrați. Curățare este considerată în cadrul unui proiect de restaurare operația cea mai critică și costisitoare ca manoperă și timp, în principal din cauza ireversibilității sale, dificultății de definire a nivelului de curățare, precum și a posibilității de a deteriora pictura [1].

Înainte de a trece la operația de curățare a unei picturi vechi, este absolut necesară cunoașterea naturii și stării de conservare a materialelor picturale și a suportului, dar și natura și gradul de aderență a depunerilor și a murdăriei. Astfel, prin utilizarea unor metode de analiză moderne, în sistem de coasistare și coroborare dintre tehnici disciplinare, pe baza compoziției chimice, formei, morfologiei și distribuției componentelor structurali ai picturi și cei ai suportului se evaluează starea de conservare a acestora. După care se trece la intervențiile preliminare de consolidare, care în funcție de caz, se efectuează fie consolidarea preventivă, în cazul craclurilor și a lacunelor dinamice, urmată de cea definitivă, fie doar ultima, când sunt prezente desprinderi și cracluri statice.

Pentru picturi vechi cu stare de conservare precară, care prezintă zone lacunare (material lipsă), înainte de intervențiile de curățare este necesar să se elaboreze un protocol experimental pentru stabilirea priorităților operațiilor preliminare de consolidare și preservarea (stoparea efectelor evolutive prin insectofungicizare), ca apoi să se poată aplica curățarea [2, 3]. Adesea, după evaluarea stării de conservare și identificarea unor intervenții anterioare neautorizate, se efectuează mai întâi curățarea repictărilor, poleirilor și vernisărilor necorespunzătoare (nedorite sau neoportune), apoi se trece îndepărtarea altor depuneri și a murdăriei, ca în final înainte de reintegrarea policromă să se facă chituiră și plombarea zonelor lacunare.

De asemenea, curățarea suprafețelor policrome și a ornamentelor unei picturi, implică un alt protocol experimental privind selectarea procedeeelor și a soluțiilor aferente, care cuprinde o serie de teste de curățare umedă, compatibilă și neagresivă.

În general, în funcție de tipul picturii, de natura și starea de conservare a materialelor picturale, a poleirilor și a peliculogenelor de protecție, dar și de natura și interacțiunea depunerilor cu substratul pictural se folosesc una sau mai multe dintre procedeele cunoscute, considerate ecologice, și anume:

curățarea mecanică prin periere, frecare, răzuire cu bisturiu, sablare, suflare, aspirare etc.;

curățarea umedă prin utilizarea soluțiilor apoase sau organice (amestecuri de solvenți organici) pe bază de emolienți, agenți activi de suprafață sau surfactanți, saponificanți (medii alcaline) etc., cu capacitate de spălare selectivă fără a afecta patina de vechime și peliculogenul sau laviurile nedegradate;

curățarea cu dispersii apoase pe bază de sisteme enzimatice și hidrogeluri;

curățarea laser prin pirolizarea stratului de murdărie.

Aceste procedee sunt astzi foarte studiate în vederea eliminării diverselor riscuri de aplicare pe bunuri de patrimoniu cultural.

Până în prezent, doar câteva universități și centre de cercetare și au concentrat eforturile asupra dezvoltării de noi metodologii ecologice pentru domeniul prezervării și restaurării picturilor vechi, prin promovarea unor proiecte specifice de cercetare [4-6]. Una dintre principalele probleme se referă la accesibilitatea restauratorilor la noile produse și procedee de aplicare ecologice. Un alt aspect legat de implicațiile acestor materiale și procedee eco îl reprezintă testarea lor înainte de a putea fi utilizate în siguranță în domeniul patrimoniului cultural.

Lucrarea are drept scop pe lângă prezentarea procedeelelor moderne de curățare și a problemele întâlnite în practica intervențiilor preliminare pe picturi vechi înegrite, cu depuneri aderente, deteriorări și degradări precare. De fapt scopul principal al acestei lucrări este de a prezenta în mod critic unele dintre cele mai disponibile produse ecologice și durabile, alături de procedeele aferente de curățare, consolidare și protecție în cadrul aplicării pe bunuri de patrimoniu cultural.

2. Abordarea operațiilor folosite în intervențiile de curățare a picturilor vechi

Înainte de a trece la operațiile de curățare a unei picture vechi, restauratorul trebuie să cunoască foarte bine starea de conservare și natura materialelor componente a unei picture, dar și natura și gradul de aderență a depunerilor [7-11].

Prima intervenție, în cazul prezenței craclurilor și a lacunelor dinamice sau a altor elemente mobile, a căror mișcări, jocuri sau deplasări conduc la deteriorări evolutive, va fi *consolidarea preventivă*. Pentru stratul pictural se vor utiliza *adezivi reversibili* (pe bază de apă – de exemplu, clei de pește) și *voal* sau *foiță japoneză* (un material celolozic sau polimeric neșesut), care după consolidarea definitivă se vor îndepărta prin solvoliză cu apă distilată sau deionizată. Îndepărtarea foiței japoneze de pe suprafața picturală, se poate efectua cu ajutorul tampoanelor înmuiate în apă fierbinte. Această operație s-a desfășurat rapid după care se folosesc tampoane uscate pentru îndepărtarea surplusului de apă care ar putea pătrunde cu ușurință în straturile picturale și ar conduce la fragilizarea și gonflarea acestora.

Pentru a realiza o curățare optimă prin spălare cu dispersii lichide (soluții, emulsii, geluri sau paste), care să îndepărteze doar murdăria sau repictările nedorite, fără a afecta vernisul nedegradat, laviurile și patina de vechime se va aplica diferențiat pe zone *testul de spălare*, prin utilizarea amestecurilor de solvenți și a unor aditivi cu capacitate bună de udare,

emolierie și spălare. Pentru test, se va folosi o zonă restrânsă și mai puțin importantă din punct de vedere estetic, dar reprezentativă ca policromie. Zonele nu trebuie să aibă cracluri desprinse, vezicații, fragilizări sau alte degradări profunde.

După fiecare etapă de curățare, în funcție de natura murdăriei și gradul ei de ancrasare, cornifiere sau penetrare în vernis sau pelicula de culoare, vor fi lăsate perioade de uscare și se va analiza deplasarea cromatică (eficiența curățării).

În cazul implicării altor procedee de curățare sau de îndepărtare a murdăriei și a repictărilor nedorite, la fel se vor aplica teste specifice de curățare, a căror eficiență va fi conținutul analizată și monitorizată.

2.1. Instrumente și aparate folosite în consolidare și curățare

Datorită similitudinii cu operațiile implicate în practica stomatologică, un laborator sau atelier de restaurare a picturilor vechi, trebuie să fie dotat cu o serie de instrumente și piese de mână speciale, tăietoare sau netăietoare, abrazive și diferite ca formă și mod de acțiune, rezistente și capabile să permită execuția unor intervenții corecte, cu un impact distructiv cât mai mic posibil asupra picturii vechi aflate în lucru.

În prezent, instrumentarul de mână nu dispune în totalitate din uz așa cum s-ar putea crede, ci își restrânge numărul și își definește mai precis utilitatea, alături de instrumentarul mecanic sau electric.

Un instrumentar de mână corespunzător, bine realizat și corect folosit permite restauratorului o precizie mai mare în realizarea unei intervenții optime, compatibile.

Procedeele de lucru folosite în intervențiile de curățare și restaurare a picturilor vechi necesită instrumente specifice fiecărei etape sau faze de lucru deși, uneori, același instrument poate fi utilizat în situații foarte diferite. Marea varietate a instrumentarului specific manoperelor curățare și restaurare, impune pe de o parte cunoașterea modului în care trebuie intervenit, iar pe de altă parte o cunoaștere exactă a tipologiei instrumentarului, cu indicațiile de utilizare corectă pentru fiecare instrument în parte [12-14].

Orice manoperă efectuată pe o pictură veche, de la simpla analiză de caz privind starea de conservare și până la diferitele proceduri operatorii efectuate în multitudinea de situații, necesită obligatoriu un minim de instrumentar. În primul rând sunt obligatorii unelte și scule folosite în tehnica punerii în operă a materialelor textile, apoi a suporturilor papetare, și culminând cu tehnologiile de curățare, alături de care nu trebuie să lipsească următoarele instrumente și piese de mână din practica

stomatologică: foarfeci, clești, dălți, șpacluri, pensule, bisturie, bizotatoare, linguri sau excavatoare dentare, fuloare, burghie, freze, mandrine Moore, Shofu sau Craytex, discuri abrazive, sonde dentare simple sau duble (rigide sau flexibile de tip Miller), perii normale sau pentru dispozitive rotative, pense stomatologice sau chirurgicale (autostatice, normale și drepte), spatule, instrumente tăietoare manuale [7].

2.2. Solvenți, amestecuri de solvenți și sisteme lichide industriale folosite în curățare

În mod tradițional, solvenți comerciali dar și alte materiale (ca de exemplu: agenți de chelatizare, tensioactivi, acizi și baze, etc.) sunt folosite pe scară largă în domeniul curățării, dar întrucât sunt aplicate concomitent pe mai multe materiale diferite (picturile sunt sisteme eterogene/multicomponent, formate din suporturi de diverse tipuri, pigmenți, lianți, peliculogene de protecție, murdărie etc.) pot conduce la interacții greu de controlat, din care cauză acestea sunt abordate specific pe sisteme operante.

În ciuda toxicității, datorită eficienței și rapidității de acționare, aceste produse sunt încă preferate de restauratori deoarece sunt adesea mai puțin costisitoare și cu chimism bine cunoscut [15, 16]. De exemplu, produsele comerciale pe bază de N-metilpirolidonă, diclormetan, solvenți fenolici clorurați, sunt încă utilizate în zilele noastre pentru a îndepărta repictările nedorite, în ciuda faptului că utilizarea lor este interzisă sau limitată prin Regulamentul REACH [17].

Recent, produse și metodologii alternative au fost elaborate și propuse pentru a evita și limita utilizarea solvenților toxici, în special, pentru îndepărtarea murdăriilor vechi și degradate.

Soluțiile lichide folosite în procesele de curățare umedă sunt amestecuri omogene de doi sau mai solvenți, cu rol de dizoluție sau dizolvare a murdăriei și repictărilor, care pot conține sau nu o serie de aditivi de udare, umectare și eliminare exudate după spălare, din grupa surfactanților sau a agenților tensioactivi [18].

Alături de apă pură (distilată sau deionizată) în operațiile de curățare umedă se folosesc o serie foarte mare de solvenți, ca atare sau în amestec de doi sau mai mulți, alături de diverși aditivi, cu roluri diferențiate în funcție de natura, grosimea și uniformitatea stratului de murdărie, dar și de aderența la substratul pictural, puterea de penetrare și de interacția cu acesta [19]. Astfel de aditivi au rolul de a mări capacitatea de udare, umectare, emoliere, solubilizare etc. Ei fac parte din grupul substanțelor organice sau anorganice cu rol de surfactant, saponificant, defloculant, solubilizant, degresant,

decapant sau superplastifiant. De exemplu: pentru saponificarea grăsimilor superficiale se folosesc mediile alcaline amoniacale, pentru solvoliza proteinelor denaturate, a vernisurilor ancrasate oxidative sau a celor cornifiate termic se folosesc alături de amestecuri de solvenți cu înaltă specificitate (neutri, acizi sau alcalini) și agenți activ de suprafață, din grupul săpunurilor, detergenților (neutri, anionici sau cationici), emulgatorilor etc.

Cele mai utilizate clase de solvenți sunt: alcoolii, eterii, cetonele, esterii, hidrocarburile aromatice și cele saturate, aminoderivați, nitroderivați și alții [7].

3. Sisteme de curățare a diverselor tipuri de murdării

Sistemul de curățare folosit în cazul picturilor vechi se alege în baza unui protocol experimental riguros adjudecat, ținând cont în primul rând de starea de conservare, valoarea și vechimea picturii, apoi de natura, murdăriei, de gradul de aderare substratul pictural, de puterea de penetrare și de interacția cu policromia. În cazul depunerilor sau murdăriei neaderente și semiaderente se folosesc procedeele pe cale uscată, implicând sisteme mecanice de îndepărtare prin suflare, aspirare, ștergere, abraziune, răzuire etc. Pentru semiaderente și aderente se folosesc procedeele umede sau cele prin piroliză laser.

3.1. Curățarea mecanică

Alegerea sistemului de curățare mecanică a unei picturi se face în funcție de natura depunerii și de aderența acesteia la suprafața policromiei. Depunerile neaderente se îndepărtează prin suflare și aspirare ușoară sau ștergere cu materiale neabrazive (pământuri, pensoane sau perii moi).

Unele depuneri neaderente cum sunt pânzele de păianjen și praful grosier rezultat din depunere prin sedimentare sau prin efectul aerofoil nu se vor înlătura prin desprăfuire cu peria moale, ci vor fi periate cu pensoane, măști din fibre moi sau perii și apoi colectate și înlăturate cu grijă [9, 20, 21].

Pentru depunerile semiaderente și aderente se folosesc mijloace abrazive, de tip perii sau pensoane din fibră de sticlă, păr gros de porc sau cal, fire metalice etc. Pentru acestea se poate merge până la utilizarea bisturiului sau a frezelor dentare, mai ales în cazul repictărilor sau revernisări nedorite, greu de solubilizat. De asemenea, cu ajutorul bisturiului se pot răzui picăturile de ceară sau alte materiale insolubile foarte aderente.

Adesea, aceste sisteme de curățare, dacă nu sunt riguros controlate pot avea urmări foarte grave, agresând policromia sau vernisul.

Se întâlnesc cazuri de decapare parțială a vernisului sau stratului de culoare când sunt necesar îndepărtarea diferitelor tipuri de depuneri cu interacție puternică asupra acestora, cu efecte de fragilizare, ancrasare oxidativă și cornifiere termică avansată sau gonflare, spongiere, solzire profundă. Structurile lacunare realizate prin aceste escavații se vor chitui și reintegra cromatic.

De fiecare dată se va urmări îndepărtarea cu maximă atenție a elementelor intruzive pentru a nu se deteriora stratul de culoare ce trebuie protejat.

Dacă o pictură este protejată cu sticlă, aceasta se curăță ștergând-o cu vată și alcool diluat, iar murdăria mai groasă de lângă ramă, dacă nu cedează, se va răzui mai întâi cu o lamă și apoi se va șterge cu soluția alcoolică.

Praful de pe tablouri se curăță afară la aer, ștergându-l cu un pământuf de pene sau păr fin, cu o bucată de blană stufoasă, cu o coadă de vulpe sau de iepure, cu o cârpă moale nescămoșabilă, care să nu fie prea abrazive, evitând desprinderea părțile de pictură care au început a se coji.

Aspiratorul normal sau miniaspiratorul se folosește cu foarte multă grijă la îndepărtarea prafului sau depunerile neaderente. Acestea nu se vor utiliza în cazul suprafețelor policrome cu solziri sau cracluri mobile.

De cele mai multe ori, pentru îndepărtarea unei murdării sau a unei repictări nedorite alături de sistemele mecanice se folosesc și cele umede, care după cum vom vedea implică un protocol experimental suplimentar de cel utilizat în alegerea sistemului de curățare principal, așa-numitul test de spălare. Atunci când se implică mai multe sisteme de curățare, acestea se pot aplica consecutive unul după altul sau concomitant.

Un caz aparte, care necesită mai multe sisteme de curățare, este cel al petelor de mucegai, care se curăță mai întâi prin ștergere fină cu o lavetă uscată, apoi cu miez de pâine neagră fabricată de o zi, după care se spală zona atacată prin procedeele umede cu soluție apoasă sau alcoolică amoniacală de sulfat de cupru sau cu o soluție alcoolică de acid salicilic 20%, se clătește și se usucă. Se mai folosește soluția de timol 1%. Dacă mucegaiul nu este învechit, el se va șterge prin frecare cu o cârpă sau o perie cu părul moale, apoi trebuie refăcut vernisul. Acestea procedee

populare sunt folosite de obicei pentru tablouri de mică valoare, cu stare de conservare bună.

3.2. Curățarea umedă

În curățarea umedă a picturilor de șevalet, alături de apă pură (distilată, deionizată sau în lipsa celor două, apa de ploaie sau din topirea zăpezii), ca atare sau în amestec cu alți solvenți organici se folosesc foarte des soluțiile numai din solvenții organici [19].

În practică cele mai utilizate amestecuri, sunt:

- *acetona și alcool* pentru vernisuri pe bază de rășini naturale, îmbătrânite;
- *amoniac și apă* pentru cleiuri animale, uleiuri și alte materii organice saponificabile;
- *acetona, alcool și apă* pentru murdărie aderentă, fum gras-ancrasat;
- *acetonă, alcool, apă și amoniac* pentru murdărie grasă aderentă și ancrasată, ceară, cleiuri;
- *dimetilbutilamina și apă* pentru uleiuri învechite bine conservate;
- *dimetilbutilamina, piridina și apă* pentru uleiuri învechite ancrasate oxidativ sau cornifiate termic;
- *nitroderivați* pentru vernisuri pe bază de rășini naturale, învechite, puternic alterate;
- *dimetilformamida și acetatul de amidă* pentru vernisuri pe bază de rășini naturale, învechite), sau *alcool etilic și etilentalina* pentru rășini proaspete;
- *dimetilbutilamina, apă și o picătură de acid formic* pentru repictări în culori tempera alterate;
- *dimetilbutilamina, nitroderivați și stearat de amoniu* pentru grăsimi superficiale alterate și contra înălbirii vernisurilor și a vialurilor;
- *alcool etilic, apă distilată și amoniacul* se folosesc pentru curățarea efectivă a murdăriei aderente grase (de exemplu funinginea grasă rezultată din arderea uleiului în candelă sau a lumânărilor.
- *Soluțiile de white-spirite, alcool etilic și etilenglicol* se folosesc pentru curățarea vopselei, aplicând comprese locale și intervenind mecanic prin ușoară răzuire cu bisturiul.

De fiecare dată, când se obțin amestecuri pentru spălare este foarte important să se cunoască comportarea ca sistem de curățare a fiecărui component în parte, alături de avantaje și dezavantaje [19]. De exemplu,

izopropanolul este recunoscut ca cel mai eficient solvent pentru curățarea picturilor vechi vernisate, care nu lasă exudate atunci când este utilizat cu atenție, dar care are dezavantajul prețului de cost ridicat. În schimb, etanolul datorită accesibilității și costului scăzut este un solvent des folosit, cu toate că este mai puțin eficient pentru dizolvarea diterpenoizilor îmbătrâniți, a rășinilor ancrasate în care polaritatea moleculelor a crescut ca urmare a proceselor de oxidare din timpul îmbătrânirii naturale. Alcoolul etilic este folosit încă de la începuturile practicii curățării picturilor, acționând rapid și eficient împotriva bacteriilor și descompune ușor murdăria ancrasată, au o mare putere de curățare a grăsimilor, nu lasă reziduri, au eficiență redusă împotriva sporilor, au o perioadă îndelungată de neutralizare a virusurilor, din care cauză necesită soluții concentrate (70 - 90%), au toxicitate redusă.

Ciclohexanolul este un solvent pentru rășini sintetice și intră în compoziția unor amestecuri de solvenți pentru curățarea picturilor în ulei și în tempera [7].

Un alt solvent foarte eficient este *acetona*, care elimină stratul de lac oxidat de la suprafața picturii, fără să lase reziduri lizibile cu ochiul liber. Sistemele disperse de curățare, pe bază de alcooli și cetone reduc cantitatea de reziduri polimerice de pe suprafața picturii într-o măsură mai mare decât gelurile care ulterior aplicării trebuie îndepărtate prin mai multe mijloace [22]. Acetona este foarte volatilă, având rata de evaporare mai ridicată decât dispersiile sau soluțiile apoase, din care cauză utilizarea ei este limitată la sistemele apoase pe bază de PVA și borax, unde joacă rol de cosolvent, iar aplicarea necesită perioade de curățare prelungite. Acetona nu este un solvent foarte bun pentru lacuri și șelacuri îmbătrânite. Curățarea vopselelor, acoperirilor și supravopsirile prezente pe picturile vechi trebuie făcută cu mare grijă deoarece penetrează puternic în straturile externe putând elimina pigmenții anorganici/organici și lianții prin solvoliză.

În practica curățării picturilor vechi, acetona și alți solvenți care se comportă ca dizolvanți puternici sunt adevărate “bisturie” pentru policromiile în tempera sau ulei, care pot disoluționa ușor materialele picturale. Acești solvenți permit eliminarea ușoară a agenților sau aditivilor de curățare cu retenție, prin ștergere rapidă a suprafeței, fără a le afecta proprietățile reologice ca sistem dispersiv. Din această cauză se utilizează sub forma soluțiilor diluate cu apă și în prezența unor moderatori de tipul etilenglicolului sau glicerolului [7].

Amestecul de xilen și white spirit este foarte potrivit pentru a dizolva rășina proaspătă sau ceara, având dezavantajul că dizolvă culorile de ulei și nu dizolvă uleiurile sicativate sau ancrasate.

Terebentina provine din rășina de conifere, mai ales din pin, din care se obține prin distilare. Este un lichid incolor, puternic mirositor, inflamabil,

care este miscibil cu majoritatea solvenților organici și insolubil în apă. Este un bun solvent pentru multe substanțe și este de preferat pentru lacuri și alte materiale folosite la picture decât solvenții din petrol. De asemenea, se folosesc adesea la curățarea pensulei folosite la punerea în operă a picturilor în ulei. Pe lângă utilizarea ca agent de curățare, se mai întrebuințează ca dizolvant pentru sacâz, ceruri, insecticide, lacuri etc. sau ca aditivi pentru ulei sicativant, ulei de pin, camfor etc., iar ca solvent pentru dispersii de curățare trebuie avut grijă în aplicare să fie distribuită uniform pe suprafețe și sub supraveghere atentă, deoarece este un emolient foarte puternic pentru picturile vernisate. Odată ce batșonul de vată sau bucata de bumbac se înnegrește din pricina murdăriei colectate de pe suprafața tabloului, aceasta trebuie înlocuită cu una nouă pentru a nu impurifica soluția de spălare care prin penetrare în cracluri acestea se vor încălca prin impregnare.

Agenții de curățare neutri sunt folosiți în domeniul proceselor de curățare manuală pentru materiale ce sunt deteriorate de agenți acizi sau alcalini, sunt buni pentru agenți de curățare manual (pH neutru). Dintre aceștia, metil, etil cetona (C_4H_8O) este adesea utilizat ca agent de curățare pentru diferite suprafețelor policrome cu pete de ulei nesicativ.

Sisteme PVA/borat/cosolvent sunt agenți noi de curățare pentru picturile de șevalet, au abilitatea de a curăța peliculele de pe suprafața picturii și sunt ușor îndepărtate de pe acestea cu un minim de reziduri. Datorită polarității fazei continue, cât și a proprietăților mecanice ale dispersiilor ce pot fi modulate; polaritățile specifice ale componentelor lichide măresc puterea de curățare ale gelului [23].

În ultimii ani la curățarea picturilor vechi de șevalet se folosește un produs industrial denumit comercial Contrad 2000 în stare pură sau diluat cu apă după necesități. De exemplu, pentru îndepărtarea petelor și a repictărilor aderente la vernis se utilizează un devernisor puternic pe bază de solvenți nitro sau diverse amestecuri pe bază de solvenți organici din grupa alcoolilor, cetonelor, esterilor, dimetil formamidă etc.

Dacă alcoolii, indeosebi izopropanolul înlătură petele de grăsime și fumul gras, cetonele curăță urmele de rășini și vernisuri, iar amestecurile de diluanți nitro și dimetilformamida îndepărtează repictările, vernisurile ancrasate sau cornifiate, vezicațiile etc.

Petele de uleiuri sicativate sau ancrasate se îndepărtează ușor cu amestecuri de esteri (acetatul de butil, de amil etc.) diluanți nitro și dimetilformamidă sau butilamină.

Cleirile animale și petele subțiri de grăsime se spală cu apă distilată ușor alcalinizată cu amoniac. Depunerile de ceară se mai pot îndepărta și cu soluții apoase amoniacale de alcool etilic și acetonă. Pentru îndepărtarea urmelor de Paraloid 72 se poate utiliza produsul comercial Salvanolu.

Dintre acești solvenți, diluanții nitro se mai folosesc contra innălbirii vernisurilor și a vualurilor. Puterea sau capacitatea de spălare a acestora este similară cu cea a hidrocarburilor aromatice pure (toluen și xilen) dar toxicitatea și remanența în substrat este mult mai redusă.

În general, sistemele de curățare au la bază două mecanisme, unul prin procese fizice de redispersare a murdăriei în solvent și altul prin procese chimic-reactive de solubilizare (prin saponificare, dez-emulsionare, defloculare etc.), folosind sisteme acido-bazice, redox și de complexare.

Astfel, cel mai des caz de curățare chimic-reactivă este cel folosit la îndepărtarea murdăriei grase semiaderente cu soluții apoase sau alcoolice alcalinizate cu câteva picături de amoniac, care au rolul de a mări viteza de dizolvare prin saponificare. Se cunosc amestecuri pe bază de soluții apoase slab acide de citrate, care acționează asupra unor componente anorganice de murdărie fină aderentă la sisteme uleioase grase [24].

Curățarea chimic-reactivă cu solvenți este greu de realizat [25-26], deoarece ridică probleme mari la îndepărtarea selectivă a straturilor de murdărie de pe picturile de șevalet. Acestea sunt cel mai adesea utilizate la picturile murale.

Se cunosc și anumiți solvenții organici nepolari, care au o acțiune de degradare/denaturare a proteinelor, mai mult, anumiți solvenți organici pot fi chimic reactivi, de exemplu, tricloretilena reacționează cu cisteina, producând diclorvinil - cisteină [27].

Curățarea poate ridica probleme mari datorită penetrării solvenților și a aditivilor în straturile picturale. Mai mult, murdăria preluată pe tamponanele rulate la trecerea pe suprafața de pictură în prezența unui solvent poate fi înglobată în cracluri sau chiar în materialul pictural.

Utilizarea în exces a solvenților pe suprafața picturilor poate afecta pigmenții, alterându-i nereversibil. Mai mult este dificil de controlat pătrunderea lor în straturile de pictură [28].

3.2.1. Testul de curățare pentru sistemele umede

Curățarea are în atenție o serie de efecte de degradare și de deteriorare a policromiilor sau suprafețelor policrome, care în general sunt evolutive și pot fi agravate de implicarea unor sisteme și operații incompatibile, conducând la micșorarea cotei valorice. Mai mult, o curățare incompatibilă poate deveni puternic agresivă putând acționa până la scoaterea din circuit a picturii.

Dintre efectele și caracteristicile de suprafață ale picturilor vechi de care se ține cont în realizarea testului de spălare și în compatibilizarea operațiilor de curățare, amintim [7]:

- natura, dispunerea, uniformitatea și aderența depuneri sau murdăriei;
- opalescența vernisurilor, îngrirea sau decolorarea picturilor;
- prezența craclurilor, fragilizărilor și lacunelor dinamice/mobile;
- prezența arsurilor, vezicațiilor, scorjirilor sau cornifierilor vernisului și a stratului pictural;
- repictări sau revernisări necorespunzătoare etc.

În protocolul experimental privind testul de curățare se folosesc diferite amestecuri de solvenți, ca atare sau împreună cu o serie de aditivi de suprafață.

Pe baza stării de conservare a suprafeței de curățat și a naturii materialelor din structura stratului pictural se alege solvenții și aditivii de testat. Se pleacă de la sisteme dinare prin variația raportului de amestecare, apoi se trece la sisteme ternare și așa mai departe.

Testul de curățare a unei picturi se face pe suprafețe mici, de cca. 1cm, din aproape în aproape, folosind zone cu policromii apropiate, reprezentative pentru întreaga suprafață a picturii.

Delimitarea zonelor de testare se face prin caroiă, care se vor înscricționa. În fiecare zonă delimitată de un dreptunghi sau pătrat se va aplica un anumit sistem de spălare (inscripționat cu numărul de indexare a sistemului respectiv). Pe caroiăele inscripționate vor fi testate gradual sistemele propuse conform protocolului. În cazul în care rețeta încercată curăța mai profund decât stratul de murdărie aderentă atunci se recurgea la modificarea concentrațiilor sau chiar schimbarea unuia sau a mai multor componenți dovediți a fi agresivi. După fiecare test efectuat se vor examina suprafețele stratului pictural prin analiză fizico-chimică sau observații vizuale directe cu lupa de mărit, prin compararea capacității de spălare cu zonele adiacente suprafeței de testare.

În curățare se folosesc tampoane mici de vată (batișoane) îmbibate în soluția de testat.

Pentru început se aplică soluția pe zona cercetată cu batișonul umectat prin imersie pe o singură direcție, apoi cu batișonul semiumectat se începe șergerea în aceeași direcție, cu altul curat tot semiumectat se va șterge pe direcția în cruce. Operația se repetă până la îndepărtarea totală a murdăriei. Aceste operații sunt foarte dificile și impun o mare atenție pentru a nu îndepărta vernisul și voalurile de culoare nedegradate. Din această cauză operațiile de ștergere trebuie să fie făcute cu grijă și precizie, ca să se obțină rezultatul scontat de la primele aplicări. După fiecare etapă de ștergere, după cum s-a spus mai sus, se va determina abaterea sau deplasarea cromatică prin colorimetrie CIE $L^*a^*b^*$. Se vor testa gradual mai multe variante de sisteme de curățare: simple, dinare, ternare etc.

Mai mult, înaintea efectuării testului de spălare este foarte important să se realizeze o înregistrare fotografică sub diverse unghiuri a suprafeței policrome pentru evidențierea solzirilor și craclurilor mobile mai puțin perceptibile, a vezicațiilor abia amorsate, a fragilizărilor, a desprinderilor ușoare de suport, a curburilor panourilor de lemn, a fantelor existente în panouri, a destrucțiilor datorate tracțiunilor mecanice de către elementele structurale (pene, cepuri, cuie etc), toate cu potențial de exfoliere la ștergere.

Prin curățire se îndepărtează murdăria superficială aderentă și odată cu aceasta se subțiază și se egalizează stratul de verni.

Testele de curățare trebuie făcute de fiecare dată, pentru toate tipurile de policromii deoarece în multe cazuri acestea nu reacționează la fel. Acestea se efectuează prin tamponare/frecare pe stratul policrom, verni timp de câteva minute cu tampoane din bumbac 100%, înfășurate pe bețișoare de lemn sau ținute cu o pensetă îmbibate și umectate în soluții apoase de solvenți organici sau amestecuri de diverși solvenți cu soluții apoase de detergenți, dar și diverse dispersii apoase din sucuri indigene extrase din legume și decocturi de plante medicinale.

De fiecare dată, tamponul de bumbac curat se imersează în soluția sau dispersia de curățare și se aplică pe suprafața picturii, prin mișcări ușoare dus-întors și circulare, nu se freacă niciodată energic și nu se lăasă lichid în exces pe suprafața lucrării. Tampoanele încărcate cu murdărie, susceptibile a lăsa exudate sau urme care vor încălca craclurile de vechime trebuie înlocuite cu unele noi. Murdăria reținută de tampoanele de bumbac se poate examina prin metode fizico-chimice. Pentru analiza naturii vernisului și determinarea stării lui de conservare, se va răzui cu bisturiu sau cu un excavator stomatologic un mic fragment de verni de pe suprafața curățată. Astfel se poate stabili prezența diterpenoizilor din rășinile de vernisare rămași după curățare și identificarea rezidurilor posibile ale produselor de curățare, cu retenție la vernis.

Prin testul de spălare se încearcă îndepărtarea atât a murdăriei depuse în timpul etalării, cât și a repictărilor sau revernisărilor nedorite. De asemenea, prin aceste teste se urmărește îndepărtarea impurităților din alte intervenții neautorizate și a rezidurilor de degradare/deteriorare în vederea asigurării securității picturii, reducând astfel riscul fizic, chimic și biologic, deoarece rezidurile constituie un mediu de dezvoltare pentru microorganismele patogene. În cazul prezenței unor activități microbiologice, aplicarea corectă a testelor de curățare pe suprafețele luate în studiu se poate realiza o decontaminare de 95-98%, foarte apropiată de cea obținută prin dezinfecție/dezinsecție.

Utilizând procedee mecanice, asistate apoi de cele pe cale umedă prin spălare cu apă curată la temperatura camerei și substanțe tensioactive se

îndepărtează pulberile fine anorganice și organice. Apa de ploaie sau cea provenită prin topirea zăpezii are duritate mică și o putere de spălare superioară apei potabile, deoarece are o capacitate mai ridicată de emulsionare și dizolvare.

Pentru murdăriile grase, în funcție de natura policromiei (tempera sau ulei), în apă se adaugă 1-2% carbonat de sodium sau amoniac pentru alcalinizare, apoi săpun sau diverși detergenți pentru solubilizare sau diverse produse comerciale, avizate ca produse pentru curățare și decontaminare.

O observație foarte importantă, se știe că este de preferat să se spele de mai multe ori cu cantități mici de lichid, decât de mai puține ori cu cantități mari.

3.2.2. Teste de curățare cunoscute în practica actuală

Pentru curățarea picturilor vechi în tempera sau ulei vernisate se recurge adesea la îndepărtarea lacurilor alterate, operație care afectează puternic sensul de atribuire a mesajului picturi.

În diverse tratate tehnice, rețeta tradițională pentru îndepărtarea vernisului alterat are la bază amestecuri de solvenți organici care se aplică cu tampoane sau cu pensula [21, 29]. Aceste amestecuri au la bază alcool etilic, alcool butilic sau butanol, xilen, acetat de butil, acetona și o serie de hidrocarburi aromatice în diferite proporții. Acest sistem este testat cu atenție înainte de utilizare, în zone microscopice în primul rând de-a lungul marginilor de pictura [21].

În anul 2007, un grup de autori [30] în studiul lor de curățare au utilizat soluții apoase alcaline, salivă sintetică, hidroxid de amoniu și citrat de amoniu 0,04M, la pH neutru. În urma studiului ei au arătat cum murdăria organică semiaderentă și aderentă este ușor de îndepărtat de pe suprafețele picturilor în ulei cu soluții de hidroxid de amoniu, iar suprafața picturii apare mai clară deoarece stratul subțire de particule organice ale murdăriei neaderente și semiaderente au fost îndepărtate total. La concentrații și pH mai mare, hidroxidul de amoniu provoacă spălări profunde, îndepărtând și murdăria aderentă de pe suprafața picturii. În schimb, citratul de amoniu mărește rata de îndepărtare a depunerilor organice aderente de pe suprafețele pictate la pH-uri alcaline. Astfel, folosind testul standard de spălare cu citrat de amoniu 0,04 M la un pH de 7,5 s-a putut îndepărta atât praful, cât și murdăria uleioasă [31]. Pe anumite zone cu depozite conținând particule fine de praf necurățate, vizibile cu ochiul liber, s-a efectuat spălarea cu soluția cea mai alcalină. Aceste zone înainte și după spălare au

fost analizate microscopic și profilometric pentru a evidenția efectul spălării [Pruteanu, 2015].

O soluție des utilizată în procesul de curățare umedă a picturilor vechi, care au fost bine studiată din punctual de vedere al testului standard, constă în spălarea preliminară cu diclorodimetilsilane 10% în white spirit sau xilen, urmată de ștergerea cu toluene sau alte amestecuri de solvenți organici pentru suprafețe poroase. Sistemul a folosit o serie de emolienți și sisteme enzimatic, alături de apă distilată [19].

Un produs comercial, folosit în prezent este cel sub denumirea de Contrard 2000 pur, diluat cu apă sau cu alcool etilic. Acesta conține enzime și agenți de chelare utilizați pentru îndepărtarea murdăriei care conține metale grele.

Pentru îndepărtarea petelor și a repictărilor se folosesc soluții de nitrodiluant și diverse amestecuri de solvenți (apă – alcool – acetonă, amilacetat, amoniac, butilamină, etildiamină, dietilentriamină sau trietilentetramină) etc.

3.3. Sisteme tradiționale vechi de curățare

În practicile vechi sunt cunoscute foarte multe astfel de sisteme, care apelează atât la procesele mecanice de ștergere, cât și la cele pe cale umedă.

În continuare, se prezintă câteva dintre aceste sisteme tradiționale vechi care mai sunt folosite adesea în gospodării.

Fumul fixat pe o pictură de ulei sau tempera grasă vernisată trebuie înlăturat cu un burete înmuiat în apă curată de ploaie și stors frecând ușor în toate sensurile, până când dispăre. Dacă apa este puțin alcalină se curăță mai bine. Tratatamentul cu soluție apoasă de carbonat de potasiu sau de borax ușor încălzită sunt medii alcaline aproape inofensive față de culorile cu ulei, înlăturând foarte bine funingenea depusă în timp.

Fumul, provenit de la țigări, cadele, lumânări și din atmosfera poluată a orașelor, se curăță de pe picturile vechi înegrite cu miez de pâine neagră sau cu pâine făcută din 75% făină de grâu și 25% mălai de porumb, proaspătă fabricată de o zi și frământată puțin între degete sub forma unei baghete cu care se șterge suprafața prin presare și roluire. Tot așa se poate folosi guma moale, obișnuită, folosită pentru șters creionul de grafit, sau guma specială Knetgummi, cu care se șterge prin apăsări ușoare.

Dacă murdăria de fum rezistă, cu burete trecut pe un săpun obișnuit, se freacă și se șterge cu un alt burete umed și curat. Dacă murdăria nu se curăță se înmoaie ștergând atent cu buretele umezit în leșie caldută și stors fără a lăsa ca apa să bălțească pe pictură sau în adâncituri, trebuie îndepărtată imediat cu un alt burete umezit în apă limpede și curată,

repetând cu buretele stors bine și clătit într-un alt vas mai mare cu apă rece; apoi se șterge îndată cu o cârpă uscată nescămoșabilă. La curățarea picturii se vor folosi mai bine tampoane de vată, dar învelite în tifon, mai ales dacă pictura are asperități, vor rămâne filamente greu de curățat după uscare.

Urmele de degete murdare și de salivă se iau cu apă oxigenată.

Petele de muște se scot cu apă caldă sau cu apă oxigenată 3%, amestecată cu alcool (1:1) și folosită numai local, cu grijă să nu se ia vernisul, iar mai rar cu cloramină. Urmele de muște se mai pot îndepărta cu amoniac diluat (1:10) și apoi spălând cu apă curată. Cele vechi se înmoaie mai întâi cu săpun moale, apoi se spală cu tampoane de vată și apă curată, după care se ștrg și se lustruiesc cu o bucată de țesătură moale, de bumbac uscată, cum ar fi molton.

Petele de rugină se curăță cu acid oxalic sau cu sare de lămâie (5%) și apă.

Petele de cerneală se scot ușor dacă sunt proaspete, și dacă se cunoaște din ce substanță este fabricată cerneala. Se îndepărtează prin udare cu soluție apoasă de acid oxalic 5% sau sare de lămâie 10%, după care se spală cu tampoane de vată și apă multă. Un alt sistem mai sigur constă în udarea petei cu soluție apoasă de permanganat de potasiu 0,5% care va colora pata în brun și apoi se va decolora prin tamponare cu o soluție apoasă de bisulfid de sodiu 5%, sau de acid oxalic 5%, după care se spală cu apă multă.

Petele de gelatină, de albuș de ou, de sânge, de zahăr, se îndepărtează cu apă rece.

Petele de ceară, de la lumânări, se scot punând deasupra o bucată de hârtie sugativă și apăsând cu o lamă fierbinte de metal, apoi ștergând cu o cârpă curată cu benzină. Dacă pata este prea mare, în loc de lamă se pune nisip fierbinte sau se plimbă peste sugativă mașina de călcat rufe.

Petele de grăsime se scot, dacă sunt proaspete, acoperindu-le cu un strat de un milimetru grosime, din pudră de talc, care se lasă așa timp de câteva ore (6-24 ore), ca să se absoarbă grăsimea, apoi se îndepărtează prin scuturare și se schimbă cu altă pudră curată. Dacă mai rămâne grăsime, aceasta se ia cu neofalină, începând de la o margine.

Petele proaspete de ulei sau de rășini se scot ștergând cu benzină sau cu esență de terepentină, cu benzol, sau cu acetona sau cu piridin curat, apoi spălând cu apă și săpun. Se mai folosesc tampoane de vată îmbibate cu esență de terepentină amestecată cu benzină în părți egale, apoi cu amoniac diluat mult și limpezind cu apă curată.

Pentru îndepărtarea petelor și a repictărilor se folosesc soluții de nitrodiluant și diverse amestecuri de solvenți (apă – alcool – acetona, amilacetat, amoniac, butilamină, trieline) etc.

Uleiuri uscate și verniurile vechi se înlătură ștergând cu un amestec de alcool etilic de 90% și câteva picături de amoniac 25% sau din alcool etilic și esență de terepentină (2:1).

Culori de ulei, proaspete și vechi, se pot înlătura de pe un panou ștergând cu benzen (toluen sau xilen) sau cu acetona. Se poate curăța cu tampon de vată cu lidin-diluant, sau cu spirt de duco-diluant, ori cu ulei eteric de eucalipt. Ramele, scoase de pe tablou, se curăță ștergându-le mai întâi cu un burete în apă curată – ceapă, cu amoniac lichid diluat cu apă 5% după care se dă un verniu de alcool, dacă este nevoie.

Ramele aurite sau poleiteitura cu mixtion, care și-a pierdut strălucirea, se curăță bătând două albușe de ou până se fac spumă și amestecându-le cu 40 cm³ apă de Javel; cu soluția obținută se dă cu o pensulă moale pe rama scoasă de pe tablou, iar după 1/2 minut se spală cu un burete înmuiat în apă. Operația se poate repeta de două trei ori dacă este necesar, iar la urmă se usucă în aer liber, fără a o șterge. După uscare, dacă este nevoie, se vernisează cu verniu slab de alcool.

Rama de lemn nevopsită, se curăță cu tampoane de vată îmbibate cu esență de terepentină, alcool și o soluție slabă de un alcaliu (amoniac, borax, etc.), ștergând-o apoi cu o cârpă moale nescămoșabilă, uscată. Rama uscată poate primi un verni de șelac, pentru protecție, sau de ceară curată disolvată în benzină, este dat de două ori apoi se freacă cu o bucată de stofă, de lână pentru a-i da puțin luciu.

Dacă transparența vernisului s-a pierdut, acesta se reface ștergând cu alcool; iar dacă vernisul este turbure, se regenerează prin metoda lui Max von Pettenkofer, care constă în fixarea tabloului pe capul unei lăzi, de mărimea lui, în partea din lăuntru, cu fața spre fundul lăzii, pe care se așează câteva bucăți de stofă sau vată bine îmbibată cu alcool. Apoi se închide lada și se lasă așa câțva timp, cât vaporii de alcool să acționeze asupra vernisului, făcând tabloul iarăși clar.

Dacă vernisul este galben, se îndepărtează readucându-l în starea de pudră, prin frecare pe uscat. Se începe de la un colț și punând praf de colofoniu, sau răzuind mai întâi cu un cuțit, până se termină. Se înlătură praful cu o pensulă, restul se șterge cu un burete cu apă curată sau cu tampoane cu vată umede, pentru a vedea dacă s-a îndepărtat vernisul tot. Se mai folosește și țuică apoi se spală cu un burete cu apă curată. Dacă vernisul nu se poate șterge se va spăla cu soluție apoasă de acetona 50%. În cazul în care acesta nu se spală atunci pictura este vernisată cu un verniu gras sau cu ulei de în sicativat.

Rășinile moi se dizolvă în solvenți organici la temperatură normală sunt solubile, pe când rășinile tari nu se dizolvă deloc sau numai parțial, de cele mai multe ori umflându-se la introducerea în solvent. Din acest motiv,

rășinile tari nu se folosesc în compoziția vernisurilor cu solvenți ușor volatili, ci se amestecă cu ulei, după prelucrare termică prealabilă la temperatură ridicată.

Vernisul din albuș de ou, dat de mai multe ori pe tablou, este greu de înlăturat cu apă, solvenți s-au acizi, mai ales dacă este mai vechi și mai ales dacă i s-a adăugat zahăr candel atunci când a fost aplicat. Acesta, în final, se prezintă ca o crustă dură îngălbenită și rezistentă. În acest caz, pictura trebuie frecată cu ulei de în și se va lăsa așa 1-2 ore, până se înmoaie albușul, după care crusta toată se îndepărtează cu alcool. Conform procedeeului folosit de Goupil se acoperiră succesiv cu ulei de în părțile unse, timp de 10-15 zile, până când stratul de ulei devine vâcos, însă fără a se lăsa să se usuze, ca apoi folosind alcoolul pur se va înlătura, odată cu el și vechile părți grase, iar pe măsură ce ele dispar încep să renască culorile de bază.

Picturile cu liant proteic semidegradat suportă greu spălarea cu solvenți. Pentru conservarea structurii proteinelor din stratul pictural la spălarea cu solvenți organici, aceștia trebuie diluați cu apă pentru a nu-i activa, făcându-i vulnerabili la diferiți agenți chimici și atmosferici.

3.4. Curățarea enzimatică cu hidrogeluri și cu cristale lichide

Se cunosc câteva exemple de aplicații moderne în curățarea picturilor prin utilizarea de microemulsi, hidrogeluri, a lichide ionice și ablația laser ca fiind cele mai promițătoare ecologic și durabile.

În prezent se folosesc tot mai eficient enzime speciale de curățare, de exemplu: amilază, bacteriană (produsul comercial denumit NOVO 240, cu pH = 7), lipază și altele. Enzimele sunt proteine naturale ce acționează ca niște catalizatori în aproape toate reacțiile chimice ce au loc în organismele vii la un pH aproape neutru și temperatura apropiată de temperatura camerei [32]. Ele nu suferă modificări, în urma reacțiilor globale, astfel pot fi înlesnite diverse reacții importante cu o mică cantitate de enzimă. În lucru trebuie alese cu multă grijă, fiind compatibile cu natura sușei sau a substratului aderent de curățat. De obicei, se folosește o concentrație de 0,1% greutate/volum, considerată ca limită necesară superioară. Timpul de reacție depinde foarte mult de viteza de penetrare a enzimei în substrat. În mod normal variază de la 10 minute, în cazul unui depozit semiaderent de suprafața policromă, până la o oră pentru tratat de murdărie foarte aderentă și chir mai mult. Excesul de enzimă se îndepărtează prin spălare de 2-3 ori cu apă distilată, la temperatura camerei (20°C), urmată apoi de o clătire cu apă distilată la cald.

Enzimele se mai utilizează și pentru eliminarea consolidărilor polimerice nedorite.

Un alt sistem foarte eficient, care se folosește în prezent din ce în ce mai mult este cel pe bază de geluri decapante, care nu penetrează în substratul pictural, având o acțiune strict pe murdăria de pe suprafața policromă.

Înainte operației reale de îndepărtare a depunerilor aderente cu ajutorul acestor geluri se fac o multitudine de teste (sondaje stratigrafice) pentru luarea deciziilor corecte de curățare.

Dintre geluri, microemulsiile au fost aplicate ca agenți de curățare, în principal pe picturile murale [33-36], datorită transparenței și ușurinței în controlul aplicării acestora. Microemulsiile sunt considerate ecologice, deoarece în aplicare folosesc o cantitate mică de solvent, reducând astfel toxicitatea lor și impact asupra mediului.

Un exemplu de microemulsie este cel prezentat de Baglioni și colab. [37] format din oxid de dimetildodecane-1-amină (DDAO) și dietilcarbonat (DC) dispersate în apă, folosit pentru îndepărtarea repectărilor și vernisurilor pe bază de rășini sintetice. DDAO este un agent activ de suprafață, caracterizat printr-o bună biodegradabilitate și adecvate eco-compatibilitate la aplicarea pe picturi vechi. Testarea în laborator și aplicarea in situ a sistemului DDAO-DC a demonstrat o bună eficiență la îndepărtarea straturilor vechi de nitroceluloză, de polimeri acrilici și sărurile solubile. Mai mult, această microemulsie este slab absorbit pe substrat, fără a lăsa reziduuri după curățare și este ușor de utilizat și nu sunt afectate de prezența a ionilor metalici divalenți, adesea existenți în compoziția pigmenților.

Principalul dezavantaj al formulărilor DDAO-DC, ca de altfel și al altor microemulsiilor moderne [38], este faptul că acestea nu sunt încă disponibile comercial pentru restauratori.

Biocurățarea sau curățarea enzimatică este o alternativă biologică și durabilă la curățarea chimică tradițională și a celei mecanice. În ciuda faptului că microorganismele sunt frecvent asociate cu efecte negative asupra durabilității materialelor din bunurile de patrimoniu cultural s-au dovedit că unele specii pot fi utilizate ca agenți de curățare a picturilor [39, 40]. Astfel, recent, utilizarea de microorganisme pentru curățare a fost testat cu succes pe substanțele nedorite, adesea prezente pe suprafețele picturilor murale, cum sunt: sărurile solubile (nitrați, sulfati), polimeri naturali și artificiali și alte depuneri, repictări sau acoperiri [41-47].

Un exemplu de aplicare prin biocurățare este dată de Gioventù și alții [48], care a folosit bacteria *Desulfovibrio vulgaris* ca agent de curățare pentru a elimina depunerile negre sub formă de crustă de pe suprafețele frescelor și cel al finisajelor fațadelor. Testul de curățare, efectuat pe un eșantion de marmură de Carrara dintr-un balcon al Catedralei din Florența, a

demonstrate o eficiență ridicată în comparație cu procedeele tradiționale și care au avut o acțiune uniform-omogenă, și controlabilă treptat, evitându-se în același timp riscul de a deteriora substratul inițial.

Un alt exemplu, este cel prezentat de Mazzoni și alții [43] folosit la îndepărtarea depunerilor de compuși anorganici și de proteinați a unor fresce. Aceștia au folosit trei tulpini de bacterii, aplicate cu comprese laponit, pentru a solubiliza fosfați (*Pseudomonas koreensis*), sulfati și carbonați (*Cellulosmicrobium cellulans*) și proteine (*Stenotrophomonas maltophilia*). Bacteriile și compresele laponit au contribuit sinergic la îndepărtarea murdăriei: în prima etapă s-a realizat solubilizarea murdăria prin activități metabolice, iar în a doua etapă prin umidificare și înmuiere se realizează subțierea și eliminarea selectivă a straturilor de murdărie.

În ceea ce privește costurile de utilizare, o analiză efectuată de Lustrato și alții [49], a subliniat faptul că nu există nici un avantaj economic de a folosi procedeele chimice tradiționale. Mai mult decât atât, acestea pot fi folosite numai atunci când stratul este gros, în caz contrar, există riscul de deteriorare a substratul inițial.

Dimpotrivă, biocurățarea este în măsură să acționeze în avans și într-un mod preventiv, datorită controlabilității oferite la nivel înalt.

Pentru o bună perspectivă de punere în aplicare a unui sistem de curățare commercial trebuie depășite principalele dificultăți, cum sunt: păstrarea vie a microorganismelor, deoarece acestea au nevoie de condiții specifice de dezvoltare, nevoia de personal specializat și realizarea unui sistem gata de utilizare pentru restauratori.

Folosirea hidrogelurilor, ca material de susținere sau un produs eficient de curățare, este destul de comună și aplicată pe scară largă în curățarea picturilor, mai ales ale frescelor. Vâscozitatea mare a gelului permite eliberarea treptată a solvenților, reducând acțiunea de solubilizare, de evaporării a solventului și o limitare în penetrare a acestuia în substratul inițial [50].

Rata scăzută de evaporare a compușilor este, de asemenea, un dezavantaj, deoarece este responsabil pentru așa numitul "reziduu remanent" au fost discutat în detaliu de către Stulik și alții. [51].

Dintre hidrogelurile tipice utilizate în curățarea picturilor amintim derivați sintetici de eter de celuloză, așa-numitele "WOLBERS" sau gelurile de solvent [50, 52] și cei pe bază de acidul poliacrilic. De asemenea, sunt cunoscute hidrogelurile pe bază de compuși polimerici naturali, cum ar fi: Gelan și Agar, care sunt utilizați în mod obișnuit, pentru suprafețe sensibile la apă [52-54].

Legat de acestea, există multe studii care au fost efectuate în scopul de a selecta hidrogelurile stabile și care garantează o curățare eficientă și

care poate asigura o îndepărtare ușoară și completă după utilizarea sa [55-58].

O lucrare interesantă este aceea a Bonini și alții. [56], cu privire la utilizarea unui hidrogel de tip nanosistem magnetic dispersiv folosit ca metodă de curățare. Acest burete nanomagnetice este obținut prin legarea încrucișată a nanoparticule magnetice printr-o rețea de polimer, pe bază de polietilen glicol (PEG) și acrilamidă, care apoi este încărcat ulterior cu o microemulsie, formată dintr-un amestec de nitrodiluenți și p-xilen și fază uleioasă. Acesta a fost folosit cu succes la îndepărtarea rășinii de Paraloid B72 sub forma unui strat vechi de 8 ani. După curățare, hidrogelul nanomagnetice pot fi uscate și reutilizate, reducând astfel reziduurile ca suproduse deșeu toxice. De remarcat este faptul că evaporarea solvenților organici volatili (p-xilen și nitrodiluent) în microemulsie este mult mai lent decât se aștepta pentru un solvent pur, din cauza efectului de confinare jucat în structura hidrogelului. Astfel, expunerea la vapori toxici și compuși organici volatili prin emisie se reduc mult.

Domingues și colab. [58], se dezvoltă, de asemenea, un sistem de hidrogel biocompatibil pe bază de poli (2-hidroxiethyl metacrilat), sau p(HEMA) și poli (vinil pirolidona) (PVP). Acești polimeri, au o largă utilizare în industria farmaceutică, cosmetică și cea alimentară [59-61], care oferă hidrogelului caracteristici mecanice și respective de hidrofilie.

Alături de cele două grupe de hidrogeluri foarte atractive pentru curățarea ecologică sunt lichidele ionice (LI), în ultimii ani, au atras un interes semnificativ și au fost utilizate pentru multe aplicații în diverse domenii, cum ar fi cele ale electrochimiei, ca solvent de extracție a metalelor [50, 62-66]. Acestea sunt lichide compuse exclusiv din cationi și anioni organici cu structuri complexe, care au presiuni de vapori extrem de scăzute, fiind ne-inflamabili și cu bună stabilitate termică [67]. Prin schimbarea raportului între cationi și anioni, unele proprietăți, precum: vâscozitate, aciditate/bazicitate și temperatura de topire/fierbere poate fi reglate pentru a satisface cerințele specifice. Acest lucru face ca lichide ionice să fie foarte atractive ca înlocuitori de materiale clasice de curățare, care sunt periculoase în conservarea operelor de artă.

Primele aplicații ca alterantive ecologice au fost efectuate de către Pacheco și colab. [66] și de Hrdlickova Kuckova și colab. [68].

În aceste cercetări s-au folosit o serie de lichide ionice pure diferite și care au fost testate pentru îndepărtarea depunerilor din rășini naturale și artificiale de pe picturi de șevalet. Pacheco și colab. [66] a utilizat 12 lichide ionice pure dispersate în ciclohexanonă pentru îndepărtarea Dammarului, ca rășină naturală și poli - vinil acetatului ca rășină sintetică. Acestea au fost selectate în funcție de disponibilitatea lor comercială, polaritate și

solubilitate în diverși solvenți neagresivi, cu toxicitate scăzută (de exemplu etanol), etc. Rezultatele testelor de aplicare a evidențiat prezența reziduurilor de lichide ionice.

Hrdlickova Kuckova și colab. [68] a testat utilizarea două lichide ionice diferite, disponibil comercial, în combinație cu o enzimă acidă (pepsină) și o enzimă alcalină (o formă de *Aspergillum soiae*), pentru îndepărtarea materialelor proteice de pe suprafețele pictate. Enzimele au fost selectate în funcție de stabilitate și a performanțelor optime în domenii diferite de pH. Cele două combinații diferite de lichide ionice și enzyme au dat rezultate bune în ceea ce privește selectivitatea, acțiunea de curățare și compatibilitatea.

Rezultate foarte bune la îndepărtarea vernisurilor naturale învechite a oferit formulările pe bază de cation1-butil-3-metilimidazoliu și anion tetrafluorura de bor ([bmim] [BF4]). Eficacitatea acestui lichid ionic ([bmim] [BF4]) este semnificativă din care cauză este foarte des utilizată în curățarea ecologică a picturilor [67, 69-72].

Avantajele utilizării lichidelor ionice sunt legate de versatilitatea și selectivitatea lor [67]. Dezavantajele sunt legate de remanența acestora în straturile de culoare, datorită presiunii lor de vapori scăzută și, prin urmare, ar putea interacționa cu substratul promovând procese de degradare.

Acestea încă solicită studii suplimentare cu privire la parametrii de solubilitate, cinetica de degradare și compatibilitatea cu materialele picturale.

3.5. Curățarea prin piroliză cu laser

La curățarea picturilor vechi, cea mai mare provocare pentru restaurator este îndepărtarea murdăriei puternic aderente (încorporată în materialele de la suprafața picturi) "fără a afecta patina, vernisul sau filmele subțiri policrome (laviuri) [73-75]. După cum am văzut, se folosesc patru tipuri de proceduri de curățare compatibile, care se bazează pe procese fizico-mecanice prin abraziune fină [76-78], spălare cu soluții organice sau diferite lichide ionice [79-84], curățare cu sisteme enzimatice pentru îndepărtarea murdăriei grase [85-87] și în sfârși curățarea prin folosirea laserului cu piroliză [8, 88-91].

Curățarea prin ablația laser a fost folosită adesea ca procedeu selectiv și ecologic pentru curățarea picturilor datorită capacității sale de a nu modifica sau afecta suprafața picturii de șevalet [92] și picturii murale [93]. Detalii suplimentare despre sisteme laser și a parametrilor utilizați în cadrul domeniului de restaurare sunt raportate în cadrul literaturii [94-96].

Primele aplicații ale tehnicilor cu laser pentru curățare, datează de la sfârșitul anilor '60 și începutul anilor '70 [97-99].

Procedul curățiri cum laser pare să fie mai compatibil cu materialele anorganice, care nu sunt penetrate pe distanțe mari, iar dintre dezavantaje amintim timp de aplicare mare și costuri ridicate.

Curățarea cu laser este una dintre cele mai delicate aplicații practice, care necesită multă atenție, îndemânare și un studiu aprofundat privind indentificarea materialelor picturale. Pe lângă cunoașterea naturii materialelor policromiei și a stării de conservare a picturii, aceasta necesită și o bună cunoaștere a tehnicii laserului, deoarece efectele sale termice, fotochimice, și fotomecanice induse pot deteriora/degrada stratul pictural sau policrom.

În general, fiecare laser este eficient atunci când este utilizat selectiv și în condiții de siguranță la anumiți parametri [28].

În literatură de specialitate, cu referire la implicarea laserului în curatarea picturilor sunt două mari direcții de utilizare și anume:

- curățare cu laser a suprafețelor policrome;
- decontaminarea picturilor vechi.

Analiza SWOT a efectelor de curățare cu laser aplicată suprafețelor policrome a icoanelor vechi, raportată la celelalte procedee moderne, care au la bază tehnici alternative utilizate în operațiile de preservare-restaurare, subliniază o serie mare de avantaje, dar și foarte multe dezavantaje. Astfel, printre avantaje enumerăm: selectivitatea curățirii murdăriei, îndepărtarea eficientă fără folosirea testelor de spălare, toxicitate scăzută pentru operator, costuri reduse și altele. Dintre dezavantaje, menționăm: agresivitatea ridicată asupra patinei de vechime, vernisului și staturilor subțiri puternic degradate [100].

Din aceste considerente, este absolut necesar să cunoaștem atât caracteristicile materialului, cât și cele ale laserului.

3.5.1. Rolul laserului în curățarea picturilor.

Absorbția radiației de către material depinde de structura chimică (numărul de grupări absorbante), de grosimea stratului și de temperatura lui, de lungimea de undă a razei laser. Caracteristicile unui laser care trebuie luate în considerare atunci când este ales pentru îndepărtarea murdăriei sunt: lungimea de undă, energia și durata pulsului, mărimea spotului și rata repetiției. Fluența sau densitatea energiei este raportul dintre energia pulsului și aria secțiunii razei laser [101]. Este importantă în stabilirea pragului de ablație care înseamnă cantitatea minimă de energie necesară îndepărtării materialului sub formă de molecule.

De asemeni, este folosită la determinarea pragului de deteriorare care înseamnă cea mai mare fluență la care materialul este complet îndepărtat, fără afectarea substratului [102]. Durata pulsului trebuie să nu fie mai mare decât timpul necesar relaxării termice, pentru că duce la disiparea căldurii în zone învecinate, urmate de înmuierea materialului și de procese de carbonizare și decolorare (de exemplu, la laserele cu puls de microsecunde) [102]. Rata repetiției este importantă pentru că raza laser incidentă să nu interacționeze cu plasma rezultată în urma acțiunii pulsului anterior [103].

Ablatia laser îndepărtează murdăria ancrasată sau vernis-ul îmbătrânit prin procese termochimice, respectiv fototermice. Astfel, în procesele fotochimice macromoleculele substratului asupra căruia se acționează absorb radiația, fapt care duce la ruperea legăturilor chimice și la formarea de ioni, atomi, molecule sau radicali volatili [104].

În procesele fototermice materialul iradiat absoarbe energia, transformand-o în căldură, care conduce la volatilizarea lui [102].

Alături de piroliză apar o serie de procese fotomecanice legate de tensiunea termoelastică și unda de șoc [104]. Zona încălzită de spotul laserului este înconjurată de zone reci, iar la limita dintre ele se creează tensiuni [101]. Unda de șoc apare la praguri mari de iradiere, prin transformarea energiei termice în unde mecanice care se propagă în material și care duc la tensiuni și delaminări între straturi. Materialul este desprins sub formă de particule și solzi [104, 105].

În curățarea picturilor vechi se folosesc adesea lasere cu lungimi de undă din domeniul UV, Vis și IR. Rezultate foarte bune s-au obținut cu laserul excimer (excited dimer) care folosește combinații de gaze nobile și halogenuri [106]. Tipul de laser excimer pe bază de KrF, cu lungimea de undă de 248 nm este bine absorbit de grupările funcționale din structura verniurilor traditionale [106]. Avantajul acestui tip de laser este că are un spot mai mic decât cele din radiația UV și Vis și nu încălzește foarte mult suprafața, limitând efectele termice [107]. Laserul pe bază de ytriu dopat cu neodim (Nd:YAG) poate avea lungimi de undă în IR, Vis și UV. Acest laser a fost folosit mai mult pentru curățarea monumentelor de piatră, acționând bine asupra compuşilor anorganici.

Pentru fotoablația verniurilor s-a folosit și acest tip de laser cu radiație de 266 nm [106, 108]. Pentru o curățare a straturilor superficiale ale verniurilor se poate interveni cu laserul Er:YAG (ytriu dopat cu erbiu), a cărui lungime de undă (2940 nm) este bine absorbită de grupările –OH și –NH, pentru că este în rezonanță cu energia lor vibrațională. Totuși, durata

lungă a pulsurilor (200-400 μ s) induce efecte termice în profunzime, fiind necesară umectarea suprafeței [106, 108, 109].

3.5.2. Efectele laserului asupra materialelor picturale.

Un tablou este format dintr-un suport (pânză, lemn), preparație sau grund, mai multe pelicule de culoare formate din pigmenți și lianți (emulsie de ou, ulei sicativ de in, nuc sau mac) și vernis. Vernis-ul este o peliculă transparentă cu rol estetic și de protecție, format în principal din rășini naturale, care în timp se degradează sub influența factorilor de mediu (lumină, temperatură, umiditate). Radiațiile UV din compoziția luminii este factorul principal de degradare al vernisului, care poate pătrunde până la 15 μ m în grosimea lacului și induce reacții de polimerizare, izomerizare, oxidare, condensare și deshidratare, cu formare de cetone și chinone volatile [110, 111].

Ca urmare, vernisul se îmbrunează, craclează, făcând ca imaginea să fie greu lizibilă. De aceea, este necesară îndepărtarea lui, bineînțeles, folosind metode care să nu dăuneze picturii. Laserul excimer cu lungime de undă de 248 nm și pulsuri de nanosecunde este foarte eficient în curățarea vernisurilor. Fluența potrivită pentru ablația vernisurilor are valori între 0,1 - 0,5 J/cm² [112]. S-a observat că o creștere treptată a fluenței radiației duce la o eficientizare a ablației prin excitarea tuturor grupărilor cromofore, apoi la o scădere a ei, surplusul de energie fiind transformat în căldură de volatilizare a murdăriei și vernisului degradat. Creșterea în continuare a fluenței radiației poate da o nouă eficientizare a procesului prin sublimarea materialului, când pot apărea și efecte fotomecanice nedorite, cu desprinderi ale straturilor de suprafață [104].

S-a observat că absorbția radiației este mai mare în straturile superficiale, fotooxidate, și scade în profunzime [111].

Unii autori [113] au observat că atât vernis-ul, cât și stratul de murdărie ce acoperă pelicula de culoare o protejează pe aceasta de radiația laser. Pătrunderea laserului la nivelul culorii determină oxidarea acizilor grași ai liantului, modificările depinzând și de pigmenții folosiți. Efectul ablației laser excimer ($\lambda = 248$ nm) poate fi evidențiat cu ajutorul spectrofotometriei FTIR, prin descreșteri ale peak-urilor corespunzătoare grupărilor C=O și CO, și o creștere a peak-ului pentru CH [107]. În cazul ablației cu laser Er:YAG s-au observat scăderi ale concentrației în acid oleic și ale compușilor hidroxicili ai altor lianți. Alți autori [114] au evidențiat apariția de reacții de tip cross-linking în uleiul folosit ca mediu. La pictura în tempera experimentele au arătat o degradare a emulsiei de ou după iradiere cu laser, asemănătoare îmbătrânirii cu raze UV, probabil prin

formarea de radicali liberi sub influența laserului [115]. De asemenea, unii autori [116] au arătat că după iradierea cu laser pe suprafața policromă pigmentii anorganici influențează degradarea emulsiei de ou, aparând particule carbonizate/pirolizate. Acest fenomen nu are loc în cazul unei pelicule simple de emulsie.

Pigmenții iradiați cu laser suferă, în general, modificări de culoare, uneori ele fiind reversibile. Astfel, Pouli și Emmony [113] au observat că albul de plumb ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) și roșul de plumb (Pb_3O_4), în urma iradierii cu laserul tip Nd:YAG, ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, frecvența de 5-10Hz, puls de 30 ns, fluența de 0,3-0,5 J/cm²) initial s-au înnegrit, dar și-au revenit după o perioadă de timp (ore sau zile), în funcție de fluența laserului și numărul de pulsuri la care au fost expuși. Înnegrirea albului de plumb a fost explicată de R. Bordalo și alții, prin formarea de complecși carbonat-hidroxid, sub influența umidității și CO_2 [114]. Roșul de plumb își modifică culoarea din cauza formării oxizilor de plumb. În schimb, masicotul (PbO) s-a înnegrit, deoarece pigmentul s-a transformat în plumb metalic [113]. În mod asemănător, alți autori [107, 116] au observat că toți pigmentii de plumb sunt sensibili și la acțiunea laserului Nd:YAG cu $\lambda = 266 \text{ nm}$, probabil din cauza căldurii dezvoltate. Albul de plumb s-a arătat sensibil și la curățarea cu laser excimer ($\lambda = 248 \text{ nm}$), fie că era amestecat cu ulei de in, fie cu emulsie de ou. Nu s-au observat modificări ale texturii suprafeței.

De asemenea R. Bordalo și alții au observat că ocrul galben în ulei de in iradiat cu laser excimer a suferit modificări la nivelul silicaților, iar suprafața a devenit rugoasă la fluența mică [107]. În mod asemănător ocrul în emulsie de ou s-a modificat sub acțiunea laserului excimer [116]. Acest pigment s-a dovedit sensibil și la iradierea cu Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), întunecându-se ușor la iradierea cu 2-3 pulsuri de laser, la fluența de 0,3 J/cm². Un comportament asemănător are și sienna naturală [113].

Un alt pigment foarte sensibil la radiația laser este vermillonul (HgS) care se înnegește sub acțiunea laserului excimer când trece în forma alotropică negru-brun, iar sub acțiunea laserului Nd:YAG vermillonul se poate transforma în Hg_2S [107, 113].

Lista pigmentilor sensibili la radiația laserilor poate continua. Astfel, malachitul se înnegește chiar la energii mici ($< 0,08 \text{ J cm}^{-2}$), transformându-se în oxizi de cupru (CuO , Cu_2O) [113, 114, 116], iar albastrul de Prusia în ulei de in se întunecă după iradiere cu laser excimer, modificarea de culoare depinzând de fluență. Spectrul FTIR a arătat o scădere a peak-ului corespunzător legăturii CN din pigment [107].

Există o serie de pigmenți, cum ar fi galbenul de crom în amestec cu ulei de in, care sub iradiere cu laser excimer, suferă doar o mică schimbare a rugozității suprafeței [107].

Se cunosc și o serie de pigmenți din seria pământurilor colorate foarte rezistenți la acțiunea radiațiilor laser, ca de exemplu: verdele viridian, verdigris, lapis lazuli, negru de os etc., care au o mare stabilitate termică și fotochimică [113, 107, 116].

Curățarea cu laser a murdăriei ancrasate, a verniurilor îmbrunate și a repictărilor poate fi o alternativă la curățarea chimică, agresivă. Important este că înainte de aceasta să se analizeze compoziția vernis-urilor, a peliculei de culoare pentru ca ablația să nu afecteze stratul pictural și culoarea pigmentilor. De asemenea, este necesară o monitorizare în timp a efectelor curățării cu laser (desprinderi ale peliculelor, degradări accelerate ale lianților).

3.6. Compatibilizarea operațiilor de curățare a picturilor vechi

3.6.1. Curățarea picturilor în ulei.

Prima etapă de intervenție va fi curățarea uscată, cea de îndepărtare mecanică a depunerilor de praf, pânze de păianjeni și microparticule prin desprăfuire, respectiv prin pensulație, periere, aspirație ușoară. Următoarea etapă va consta în îndepărtarea stratului de depuneri aderente de pe suprafața pictată, curățarea propriu-zisă fiind făcută pe cale umedă cu un badijonaj de vată hidrofila umectată cu diferiți solvenți de diferite concentrații, pornind de la soluții slabe la cele cu capacitate mare de spălare. Picturile vechi pe perioada de etalare suferă adesea operații de curățare periodice, deoarece în timp se poate acumula murdărie puțin câte puțin și fie înegrește pictura, fie prin efecte oxidative se monolitizează interacționând cu vernisul pe care îl ancrasează sau dă procese de craclare prin contragere (cracluri largi) și încrețire (efectul de coajă de portocală). În primul caz se va urmări spălarea murdăriei cu păstrarea vernisului dacă nu este degradat. Dacă vernisul de sub murdărie este degradat sau în cel de-al doilea caz, alterarea este avansată prin ancrasare, cornifiere, vezicare, cracluri largi etc. se va urmări solubilizarea vernisului, prin alegerea de solvenți organici capabili de solvoliză, ca de exemplu amestecul izopropanol, acetat de butil, acetona și apă, care se folosește adesea și pentru repictări sau revernisări nedorite.

Alte sisteme au în componența lor ulei de pin, amoniac, dipeptină și balsam Copaiba, care dizolvă ușor urmele de grăsime depuse pe suprafața pictată dar și oxidarea uleiului de în. Aplicate pe un material de bumbac se tamponează suprafața pictată.

Terebentina este agentul de curățare cel mai des folosit pentru culorile de ulei, este foarte important ca ea să fie curată, decantată, întrucât

există riscul de a obține nuanțe cenușii (noroioase), trebuie multă atenție deoarece poate afecta ireversibil pictura în mod nedorit [117]. Pentru o curățare eficientă suprafața pictată trebuie acoperită în întregime cu soluția de curățat, apoi trebuie respectat timpul de contact și de acordat o mare atenție operației. Limpezirea trebuie făcută cu atenție folosind apă pură, astfel încât să fie îndepărtată orice urmă de soluție de curățat. Se știe că uleiurilor esențiale le ia ceva timp până să penetreze vernisul întărit, de aceea este nevoie de multă răbdare, pentru obținerea rezultatului dorit. Imediat ce se observă că vopseaua de ulei începe să se ia pe bucata de bumbac, operațiunea se întrerupe. După ce pe bucata de bumbac nu mai apare murdărie, pictura se va curăța din nou cu o bucată de bumbac curată, umezită în terepentină distilată. Se repetă procedeul încă o dată, cu o nouă bucată de bumbac umezită în terepentină distilată. Suprafața picturii va fi ușor cleioasă. Lucrarea se așează deoparte într-o încăpere încălzită, fără praf, până când suprafața picturii se va întări din nou. Acest episod ar trebui să dureze câteva ore.

Se mai pot utiliza amestecuri de esențe de terebentină și alcool isopropilic sau soluții neutre de dimetilsulfoxid și altele.

În 1950 Graham a experimentat diferiți solvenți pentru îndepărtarea revernisărilor nedorite de pe pictura în ulei [118], când a observat că dizolvarea și umflarea filmelor de vernis este în funcție de viscozitatea soluției. Studii similare a făcut în anul 1956 Browne [119] asupra picturilor vernisate expuse în aer liber, care sub influența radiațiilor UV au prezentat diferite forme de alterare a vernisurilor prin pigmentare, încrețire și scurgeri. Acestea după tratare cu solvenți s-au comportat diferit, unele vernisuri au devenit poroase, altele s-au umflat și foarte puține s-au dizolvat. Comportarea diferită a fost pusă pe seama polarității și hidrofiliei vernisurilor.

În practica curentă, mai ales cea tradițională din gospodării, se folosesc o serie de sisteme mai mult sau mai puțin experimentate. Dintre acestea, în continuare vom prezenta câteva.

Fumul sau funingenea de pe tablourile în ulei se îndepărtează acoperind cu o pânză curată și umedă, care se lasă 3-4 ore (este preferabil ca acea pânză să se înmoaie în apă de ploaie sau din zăpadă). După uscare, tabloul se șterge ușor și uniform, cu o bucată de pânză, înmuiată în ulei de in.

De asemenea, în gospodărie s-au folosit o serie de procedee populare, cum sunt:

- *picturile în ulei în pastă subțire, netede* (nu în relief), se pot curăța cu un cartof crud sau cu o ceapă, tăiată în jumătate;

- *culorile tablourilor* se vor împrosăta dacă se șterg ușor, de câteva ori, cu jumătate de măr sau de cartof crud. Când mărul (cartoful) se murdărește, se taie porțiunea murdară, sub formă de felie și se continuă operația. La sfârșit, se șterge toată suprafața cu o pânză moale și curată.

3.6.2. Curățarea picturilor în tempera

Picturile de șevalet realizate în tempera trebuie să fie curățate foarte des, deoarece față de cele în ulei sunt mai poroase și se pot murdări ușor, mai ales sub influența efectului aerofol, când puțin câte puțin stratul de pulberi fine crește în grosime, la început greu lizibil, dar apoi ușor de observat, când la îndepărtare poate crea probleme.

Tempera a fost și este mult utilizată în cazul icoanelor (bizantine) pe lemn. Culoarele pentru pictura în tempera se prepară din pigmenți foarte fin divizați manual în mojar și amestecați cu gălbenuș de ou, la care se mai pot adăuga și alte materiale, cum ar fi: miere de albine, apă, lapte degresat (sub formă de caseină) și o varietate de rășini vegetale. Din această cauză culorile obținute au un timp de uscare nu foarte scurt. Pentru a realiza o consistență ideală a culorilor se modifică fin proporția de apă și gălbenuș și se pot adăuga o serie de aditivi, cum ar fi uleiul sicativant, pulbere fină de colofoniu sau de propolis. Dacă culoarea conține prea mult gălbenuș, aceasta va apărea "grasă" și densă. Prea multă apă face culoarea să fie prea fluidă, iar dacă sunt aplicate în straturi subțiri transparente dau un aspect fin satinat de pastel, rareori au o paletă coloristică puternică.

Când se adăugă ulei sicativant într-o proporție de sub 1:1 în emulsia de ou se va produce un mediu de pictură solubil în apă, așa numită tempera grasă, care are proprietățile asemănătoare culorilor de ulei, însă culoarea rezultată nu se va putea aplica în straturi groase. Emulsia de ou, cu rol de liant, conferă un colorit intens, prospețime și rezistență în timp, iar după uscare formează un strat uniform, care se fixează bine pe grund sau preparație. Este foarte important ca stratul de culoare să se aplice sub forma peliculilor subțiri, deoarece în cazul în care este prea gros, acesta va crăpa, iar lucrarea va fi compromisă. Emulsiile de tempera formează propriul strat protectiv. Cu toate că oul este ușor contaminabil de către bacterii și miceti, pictura în tempera după uscare, datorită filmului superficial protectiv are o durată de viață foarte mare.

Gălbenușul de ou, are în compoziție (51% apă, 15% albumină, 22% materii grase și 12% alte substanțe), diluat cu apă poate forma o emulsie stabilă, iar pentru evitarea alterării se adăugă un acid, cum ar fi oțetul, suc de lămii sau acid oxalic. Suprafața rigidă a preparației pe care va fi aplicată tempera pe bază de ou trebuie să fie cât mai netedă și atent pregătită,

deoarece urmează să fie acoperită cu o altă suprafață absorbantă în care tempera se va impregna. Stratul final în care se aplicată tempera trebuie să fie foarte subțire pentru a nu cracla prin contragere.

La spălare, solvenții interacționează cu stratul pictural fără să provoace pierderi lizibile mai ales din peliculele de protecție. Aceasta nu înseamnă cu solvenții, mai ales cei organici, nu acționează asupra anumitor componente moleculare lezându-le prin solvoliză, adesea imposibil de observat cu ochiul liber.

O serie de studii pe picturi în tempera curățate de-a lungul timpului de mai multe ori au arătat că sistemele alcaline aplicate au sensibilizat pelicula de protecție care a fost alterată [120]. Cu toate că oul este liant dur pentru tempera și foarte rezistent la acțiunea solvenților, există studii care au demonstrat că solvenții organici extrag componentii protidici, printr-un mecanism similar cu cel de percolare a filmului de protecție [121].

Solvenții organici au mare avantaj că nu umflă fibrele celulozice ale suportului, iar unii pot înlătura apa din stratul pictural făcând suprafața mai flexibilă. Prin tamponare cu sisteme mixte de solvenți organici în soluții apoase se permite eliminarea lentă a murdăriei ancrasate. Diluția cu apă, diminuează efectul de „bisturiu” al solvenților puternici și permite să se analizeze în timp procesul optim de solvoliză, putându-se interveni în cazul când prin umflare/emoliere solventul interacționează puternic cu substratul de pictură. Este indicat ca solvenții organici puternici să nu fie lăsați să pătrundă adânc în porii picturii, de aceea la spălare batișoanele trebuie să fie semiumectate în solvenți.

Ca și în cazul picturii în ulei și pentru tempera se folosesc diferențiat aceleași clase de solvenți organici. Aproape toți acești solvenți sunt toxici și cancerigeni, din care cauză în prezent s-au răspândit regulile de securitate și de limitare a utilizării lor. În Europa, majoritatea laboratoarelor de preservare – restaurare pentru protecția operatorului și a mediului de lucru, sunt prezentate la vedere listele cu solvenții utilizați și limitele de expunere la vapori [29, 122]

Solvenții cu risc prea mare de toxicitate nu ar trebui să fie utilizați în spații deschise și nici în operațiile de preservare-restaurare în care se poate ajunge în contact cu organismul uman sau pot fi inhalați. Dintre aceștia enumerăm câțiva, care cu toate că oferă o bună capacitate de spălare a murdăriei sau de îndepărtare a repictărilor și revernisărilor nedorite, toxicitatea foarte mare, limitează utilizarea lor:

- toate hidrocarburi clorurate (diclormetan sau clorură de metilen, cloretilenă sau triclorețan, triclorețilena etc.);
- hidrocarburilor aromatice (benzen, toluen sau metil benzen, xilen sau dimetil benzen);

- hidrocarburi saturate (kerosen, white spirit, ulei Essence, alcool alb, diluant din distilate petroliere), deoarece acestea pot conține până la 15-20 % aromatice, 0,5-2% parafină și dervați clorurați, mai mult au capacitate de spălare scăzută, formând pelicule subțiri grase de parafină.

Apoi, se cunosc diferite clase de derivați organici, folosiți cu succes în anumite rețete de spălare, dar pentru care se iau măsuri de protecție speciale în utilizarea lor. Dintre acestea amintim: aminele organice (butilamină, piridină, morfolin etc.); amidele (formamida, dimetilformamida sau DMF); eterii etilenglicolului (celosolv, celosolv acetat, butylcellosolv); acizi carboxilici (acid formic, oxalic, acid acetic glacial etc.);

De asemenea, se iau măsuri speciale de protecție (lucru sub nișe cu ventilație puternică, mănuși, măști de gaze) cu toate produsele comerciale care nu declară o compoziție precisă (de exemplu diluant nitro, diluant generic) sau cu așa-numitele sisteme comerciale pentru "*îndepărtarea vopselei*", pe bază de diclormetan.

Pentru solvenții cu toxicitate redusă și utilizați în cantități limitate, se recomandă folosirea unei măști de gaze adecvate pentru expunere la vapori. Dintre acestea amintim următoarele grupe:

- acid acetic, soluție apoasă sub 80%;
- trietanolamina și diethanolamine;
- lactat de etil;
- ciclohexanol și alcoolul benzilic;
- terebentina și limonen sau dipenten;
- dimetilsulfoxid sau DMSO.

Acestea sunt ușor accesibile și produc același rezultat, dar cu un risc mai mic de toxicitate decât clasele de mai sus.

3.6.3. Curățarea picturii murale

Întrucât tehnica picturii murale diferă foarte mult de cele ale picturilor de șevalet și sistemele de curățare vor diferi. La pictura murală, pe lângă depunerile de praf, fum etc. pot exista unele depuneri din hazard și sub influența unor factori naturali (stropi de var și vopsea, murdărie de insecte și păsări, eflorescențe saline și cruste de carbonați, sulfați, fosfați etc.).

Curățarea depunerilor aderente rezultate din efectul aerofoil, a murdăriei din stropiri întâmplătoare, crustele și eflorescențelor saline, impun alte sisteme de spălare. În general se folosesc dispersii apoase slab alcaline, cu schimbători de ioni pe bază de polielectroliti sau alți emolienți. Adesea la spălarea picturilor murale se folosesc comprese din material textil celulozic impregnat cu o soluție de carbonat de amoniu în concentrație de

5% cu un timp de expunere de cca. 5 minute. Selectiv, după caz, se va interveni cu gume moi de tip Whishab sau cu schimbători de ioni. Aceste sisteme înmoaie murdăria și poate fi apoi îndepărtată cu ușurință prin ștergere cu radiere. În final soluția și urmele rămase de la curățare trebuie să fie spălate cu apă distilată.

Există metodele de curățare, cu solvenți organici puri, dar murdăria dizolvată poate fi absorbită prin sistemul poros din pictura murală, lucrând în timp mai ales asupra craclurilor. Pentru a preîntâmpina penetrarea soluțiilor de spălare prin porii frescei se folosesc o serie de microemulsii, ca de exemplu cele din grupul Paraloid-ului. Acestea pe lângă obturarea porilor, permite consolidarea craclurilor și a fisurilor dinamice și pot elimina proteinele sau polimeri acrilici.

Microemulsiile sunt dispersii micromicelare, ulei-în-apă sau apă-în-ulei, cu o fază dispersată ale unei componente insolubile în fază externă (mediul de dispersie), cum ar fi de exemplu Paraloid 64. Un co-solvent poate acționa împreună cu solventul polar sau nepolar (de exemplu, picături de ulei) în procesul de curățare, dând efecte sinergice în prezența lianților acrilici. Solvenții din dispersii hidrofile sau hidrofobe pot fi activați de surfactanți, care măresc capacitatea de udare și emolieră a peliculelor vechi de murdărie de pe suprafața picturii, ușurând procesul de curățare cu ajutorul microemulsiei. Excesul desurfactant sau de agent tensioactiv ce rămâne din sistemul de curățare folosit se spală cu unul sau două comprese cu apă. Efectul Paraloidului și a altor polimeri acrilici în exces poate provoca contractii, pierderea de material și îngălbenire.

Pentru tehnicile „a secco” se preferă combinații de solvenți alcalinizați (ex. alcool etilic, terebentină, și amoniac), mai puțin agresive pentru lianții picturii originare. Se folosesc din ce în ce mai eficient enzimele speciale de curățare (ex. amilază, lipază, etc.) ori geluri decapante ce nu penetrează în suport, având o acțiune strict pe suprafață.

Se știe că, erupțiile de mucegai la suprafața unei fresce pot distruge policromia, iar locurile în care mucegaiul este evident trebuie îndepărtat imediat. Zonele afectate trebuie șterse cu soluție diluată de acid clorhidric și clătite cu apă din abundență sau frecate cu nisip uscat și rugos. Mucegaiul poate apărea datorită umezelii din interiorul pereților ajungând până la exterior atacând fresca, mai apare și în cazul în care preparația conține gips. Mucegaiul ce apare pe zidurile cu frescă trebuie înlăturat eficient. Este foarte important să se trateze pereții împotriva umezelii și crearea unui cadru de ventilare astfel încât umezeala să nu formeze condens pe pereți.

Referințe bibliografice

- [1] R. Giorgi, M. Baglioni, D. Berti, P. Baglioni, *New Methodologies for the conservation of cultural heritage: Micellar solutions, microemulsions, and hydroxide nanoparticles*, **Accounts of Chemical Research**, **43**(6), 2010, pp. 695-704.
- [2] I. Sandu, I.C.A. Sandu, V. Vasilache, M.L. Geaman, **Modern Aspects Concerning the Conservation of Cultural Heritage**, vol.IV. **Determination of the Conservation State and Restauration of the Easel Paintings**, Ed. Performantica, Iași, 2006.
- [3] V. Vasilache, I. Sandu, C. Luca, I.C.A. Sandu, **News concerning Scientific Conservation of the Old Polychrome Wood**, Ed. Univ. "Al.I.Cuza", Iași, 2009.
- [4] * * *, **Nanotechnologies for Cultural Conservation**, www.nanoforart.eu/(accessed on 31.01.2015).
- [5] N. Maravelaki, E. Lionakis, C. Kapridaki, Z. Agioutantis, A. Verganelaki, V. Perdikatsis, *Characterization of hydraulic mortars containing nanotitania for restoration applications*, **12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone**, 22nd-26th October 2012, New York, USA.
- [6] E. Balliana, G. Ricci, C. Pesce, E. Zendri, *Assessing the Value of Green Conservation for Cultural Heritage: Positive and Critical Aspects of Already Available Methodologies*, **International Journal of Conservation Science**, **7**, Special Issue, 2016, pp. 185-203.
- [7] S. Pruteanu, *Sisteme moderne de curățare a picturilor vechi*, PhD. **Teză de doctorat**, Universitatea alexandru Ioan Cuza din Iași, 2015.
- [8] S. Pruteanu, I. Sandu, M.C. Timar, M. Munteanu, V. Vasilache, I.C.A. Sandu, *Ecological Systems Applied for Cleaning Gilding in Old Icons*, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **65**(12), 2014, pp. 1467-1472
- [9] S. Pruteanu, V. Vasilache, I.C.A. Sandu, A.M. Budu, I. Sandu, I., *Assessment of Cleaning Effectiveness for New Ecological Systems on Ancient Tempera Icon by Complementary Microscopy Techniques*, **Microscopy Research and Techniques**, **77**(12), pp. 1060-1070.
- [10] S. Pruteanu, P. Spiridon, V. Vasilache, I. Sandu, *Ecological cleaning systems for old icons painted in tempera*, **Chemistry Journal of Moldova**, **9**(2), 2014, pp. 26-31.
- [11] V. Vasilache, I.C.A. Sandu, S. Pruteanu, A.T. Caldeira, A.E. Simionescu, I. Sandu, *Testing the cleaning effectiveness of new ecological aqueous dispersions applied on old icons*, **Applied Surface Science**, **367**, 2016, pp. 70-79.

- [12] I.C.A. Sandu, I. Sandu, C. Luca, C., **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, vol. II. Autentificarea si determinarea starii de conservare a picturilor de sevalet**, Ed. Performantica; Iași 2005.
- [13] I.C.A. Sandu, S. Bracci, I. Sandu, *Instrumental Analyses Used in the Authentication of Old Paintings I. Comparison Between Two Icons of XIXth Century*, **Revista de Chimie**, **57**, 2006, pp. 796–803.
- [14] I. Sandu, M. Hayashi, I.C.A. Sandu, *Evaluation of some Physical-Structural and Chemical Characteristics with Chronological Evolution for Old Wood for Authentication*, **Proceedings of the IInd, International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova, „Achievements and Perspectives of Modern Chemistry”**, Chișinău, 2007, p. 145.
- [15] P. Cremonesi, **L'uso dei solventi organici nella pulitura di opere policrome** (second edition), Il Prato, Padova, 2000, p. 5, 89-90, 126, 146-147.
- [16] P. Sanmartín, F. Cappitelli, R. Mitchell, *Current methods of graffiti removal: A review*, **Construction and Building Materials**, **71**, 2014, pp. 363-374.
- [17] * * *, **Entreprise and Industry**, http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm (accessed on 31.01.2015)
- [18] R. White, A. Roy, *GC-MS and SEM Studies on the Effects of Solvent Cleaning on Old Master Paintings from the National-Gallery, London (Gas-Chromatography Mass-Spectrometry, Scanning Electron-Microscopy)*, **Stud. Conserv.**, **43**(3), 1998, pp. 159 – 176.
- [19] L. Masschelein-Kleiner, **Les Solvants, Cours de Conservation**, Ed. Institut Royal du Patrimoine Artistique (IRPA), Bruxelles, 1994.
- [20] P. Cremonesi, *La sicurezza nell'utilizzo dei solventi organici. Atti del Convegno “Salute e sicurezza nel laboratorio di restauro”*, 30 Novembre 1999, Villa Angeli-Ferretti, Dolo (VE), Quaderni di Progetto Restauro 2001, **3**, pp. 13-23.
- [21] G. Koklova, **The Restoration Of The Icons In Russia. The Image of the Spirit**, Ed. Electa, Milano, 1996.
- [22] D.L. Carretti, A. Macherelli, *Rheoreversible Polymeric Organogels: The Art of Science for Art Conservation*, **Langmuir**, **20**, 2004, pp. 8414-8418.
- [23] P. Cremonesi, *Un approccio Più scientifico alla pulitura dei dipinti: IL incercare di solubilità di Feller*, **Progetto Restauro**, **8**, 1998, pp.38-42.
- [24] A. Phenix, A. Burnstock, *The Removal of Surface Dirt on Paintings with Chelating Agents*, **The Conservator**, **16**, 1992, pp. 28-38.

- [25] N. Khandekar, A. Phenix, J. Sharp, *Pilot Study Int the Effects of Solvents on Artificially Aged Egg Tempera Films*, *The Conservator*, **18**, 1994, pp. 62-72.
- [26] S. Michalski, *A Physical Model of the Cleaning of Oil Paint, Cleaning, Retouching and Coatings: Technology and Practice for Easel Paintings and Polychrome Sculpture*, IIC London, (Editors: Mills J.S.; Smith, P.), International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Brussels, 1990, pp. 85-92.
- [27] R.E. Feeney, *Chimical Changes in Food Proteins, Evaluation of Proteins for Humans* (Editor: Bodwell, C.E.), Avi Publishing C.O., Westport, CT., 1977, pp. 233-254.
- [28] A. Phenix, K. Sutherland, K., *The Cleaning of Paintings: Effects of Organic Solvents on Oil Paint Films, Reviews in Conservation*, **2**, 2001, pp. 47-60.
- [29] A. Cremonesi, L. Curti, S. Fallarini, *Preparazione e di utilizzo Geluri de solvent, Reagenti pe pulitura di opere policrome, Progetto Restauro*, **15**(6), 2000, pp. 25-33.
- [30] R. Morrison, A. Bagley-Young, A. Burnstock, K.J. van den Berg, H van Keulen, *Aninvestigation of parameters for the use of citrate solutions for surface cleaning un varnished paintings, Studies in Conservation*, **52**, 2007, pp. 255-270.
- [31] H. Morrison, A Gettelman, *A New Two-Moment Bulk Stratiform Cloud Microphysics Scheme in the Community Atmosphere Model, Version 3 (CAM3). Part I: Description and Numerical Tests, Journal Climate*, **21**, 2008, pp. 3642-3659.
- [32] D. Erhardt, M. Mecklenburg, C. Tumosa, T. Olstad, *New Versus Old Woods; Differences and Similarities in Physical, Mechanical and Chemical Properties, ICOM Committee for Conservation 11th Triennial Meeting*, Edinburgh Scotland, 1996, pp. 903-910.
- [33] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, G. Poggi, *Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: Cleaning, consolidation, and deacidification, Langmuir*, **29**(17), 2013, pp. 5110-5122.
- [34] P.G. De Gennes, C. Taupin, *Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces, Journal of Physical Chemistry*, **86**(13), 1982, pp. 2294-2304.
- [35] E. Carretti, R. Giorgi, D. Berti, P. Baglioni, *Oil-in-water nanocontainers as low environmental impact cleaning tools for works of art: Two case studies, Langmuir*, **23**(11), 2007, pp. 6396-6403.

- [36] E. Carretti, B. Salvadori, P. Baglioni, L. Dei, *Microemulsions and micellar solutions for cleaning wall painting surfaces*, **Studies in Conservation**, **50**(2), 2005, pp. 128-136.
- [37] M. Baglioni, Y. Jàidar Benavides, D. Berti, R. Giorgi, U. Keiderling, P. Baglioni, *An amine-oxide surfactant-based microemulsion for the cleaning of works of art*, **Journal of Colloid and Interface Science**, **440**, 2015, pp. 204-210.
- [38] S. Grassi, E. Carretti, P. Pecorelli, F. Iacopini, P. Baglioni, L. Dei, *The conservation of the Vecchietta's wall paintings in the Old Sacristy of Santa Maria della Scala in Siena: The use of nanotechnological cleaning agents*, **Journal of Cultural Heritage**, **8**(2), 2007, pp. 119-125.
- [39] P. Sanmartín, A. DeAraujo, A. Vasanthakumar, R. Mitchell, *Feasibility study involving the search for natural strains of microorganisms capable of degrading graffiti from heritage materials*, **International Biodeterioration and Biodegradation**, **103**, 2015, pp. 186-190.
- [40] N. Barbabietola, *Development of microbial technologies in Conservation and Restoration*, **PhD Thesis**, Florence University, 2012, Florence, Italy.
- [41] G. Ranalli, M. Matteini, I. Tosini, E. Zanardini, C. Sorlini, *Bioremediation of Cultural Heritage: Removal of Sulphates, Nitrates and Organic Substances*, **Of Microbes and Art**, **3**, 2000, pp. 231-245.
- [42] G. Ranalli, G. Alfano, C. Belli, G. Lustrato, M.P. Colombini, I. Bonaduce, E. Zanardini, P. Abbruscato, F. Cappitelli, C. Sorlini, *Biotechnology applied to cultural heritage: biorestitution of frescoes using viable bacterial cells and enzymes*, **Journal of Applied Microbiology**, **98**, 2005, pp. 73-83.
- [43] M. Mazzoni, C. Alisi, F. Tasso, A. Cecchini, P. Marconi, A.R. Sprocati, *Laponite micropacks for the selective cleaning of multiple coherent deposits on wall paintings: The case study of Casina Farnese on the Palatine Hill (Rome-Italy)*, **International Biodeterioration and Biodegradation**, **94**, 2014, pp. 1-11.
- [44] F. Cappitelli, P. Principi, C. Sorlini, *Biodeterioration of modern materials in contemporary collections: can biotechnology help?*, **Trends in Biotechnology**, **24**(8), 2006, pp. 350- 354.
- [45] F. Cappitelli, L. Toniolo, A. Sansonetti, D. Gulotta, G. Ranalli, E. Zanardini, C. Sorlini, *Advantages of using microbial technology over traditional chemical technology in removal of black crusts from stone surfaces of historical monuments*, **Applied and Environmental Microbiology**, **73**(17), 2007, pp. 5671-5675.

- [46] A. Polo, F. Cappitelli, L. Brusetti, P. Principi, F. Villa, L. Giacomucci, G. Ranalli, C. Sorlini, *Feasibility of Removing Surface Deposits on Stone Using Biological and Chemical Remediation Methods*, **Microbial Ecology**, **60**(1), 2010, pp. 1-14.
- [47] E. Gioventù, P.F. Lorenzi, F. Villa, C. Sorlini, M. Rizzi, A. Cagnini, A. Griffo, F. Cappitelli, *Comparing the bioremoval of black crusts on colored artistic lithotypes of the Cathedral of Florence with chemical and laser treatment*, **International Biodeterioration and Biodegradation**, **65**(6), 2011, pp. 832-839.
- [48] E. Gioventù, P. Lorenzi, *Bio-Removal of Black Crust from Marble Surface: Comparison with Traditional Methodologies and Application on a Sculpture from the Florence's English Cemetery*, **Procedia Chemistry**, **8**, 2013, pp. 123-129
- [49] G. Lustrato, G. Alfano, A. Andreotti, M.P. Colombini, G. Ranalli, *Fast biocleaning of mediaeval frescoes using viable bacterial cells*, **International Biodeterioration and Biodegradation**, **69**, 2012, pp. 51-61.
- [50] R. Wolbers, **Cleaning Painted Surfaces Aqueous Methods**, Archetype Publications, London, 2000.
- [51] D. Stulik, D. Miller, H. Khanjian, N. Khandekar, R. Wolbers, J. Carlson, W.C. Petersen, **Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question**, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2004.
- [52] P. Baglioni, D. Berti, M. Bonini, E. Carretti, L. Dei, E. Fratini, R. Giorgi, *Micelle, microemulsions and gels for the conservation of cultural heritage*, **Advances in Colloid and Interface Science**, **205**, 2014, pp. 361-371.
- [53] C. Mazzuca, L. Micheli, M. Carbone, F. Basoli, E. Cervelli, S. Iannuccelli, S. Sotgiu, A. Palleschi, *Gellan hydrogel as a powerful tool in paper cleaning process: A detailed study*, **Journal of Colloid and Interface Science**, **416**, 2014, pp. 205-211.
- [54] A. Casoli, C. Isca, S. De Iasio, L. Botti, S. Iannuccelli, L. Residori, D. Ruggiero, S. Sotgiu, *Analytical evaluation, by GC/MS, of gelatine removal from ancient papers induced by wet cleaning: A comparison between immersion treatment and application of rigid Gellan gum gel*, **Microchemical Journal**, **117**, 2014, pp. 61-67.
- [55] E. Carretti, L. Dei, R.G. Weiss, P. Baglioni, *A new class of gels for the conservation of painted surfaces*, **Journal of Cultural Heritage**, **9**(4), 2008, pp. 386-393.
- [56] M. Bonini, S. Lenz, R. Giorgi, P. Baglioni, *Nanomagnetic Sponges for the Cleaning of Works of Art*, **Langmuir**, **23**(17), 2007, pp. 8681-8685.

- [57] E. Carretti, S. Grassi, M. Cossalter, I. Natali, G. Caminati, R.G. Weiss, P. Baglioni, L. Dei, *Poly(vinyl alcohol)-Borate Hydro/Cosolvent Gels: Viscoelastic Properties, Solubilizing Power, and Application to Art Conservation*, **Langmuir**, **25**(15), 2009, pp. 8656-8662.
- [58] J.A.L. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, F. Gorel, P. Baglioni, *Innovative Hydrogels Based on Semi-Interpenetrating p(HEMA)/PVP Networks for the Cleaning of Water-Sensitive Cultural Heritage Artifacts*, **Langmuir**, **29**, 2013, pp. 2746-2755.
- [59] B.J. Tighe, **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, CRC Press Inc., Boca Raton, 1987, pp. 53-82.
- [60] E.J. Mack, T. Okano, S.W. Kim, **Hydrogels in Medicine and Pharmacy**, CRC Press Inc., Boca Raton, 1987, pp. 65-93.
- [61] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, *Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses*, **Polymer Journal**, **17**, 1985, pp. 143-152.
- [62] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Ionic liquids: applications in catalysis*, **Catalysis Today**, **74**(1), 2002, pp. 157-189.
- [63] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, **Chemical Society Reviews**, **37**(1), 2008, pp. 123-150.
- [64] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, S., Y. Ding, G. Wu, *Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review*, **Green Chemistry**, **8**(4), 2006, pp. 325-327.
- [65] S. Pandey, *Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts*, **Analytica Chimica Acta**, **556**(1), 2006, pp. 38-45.
- [66] M.F. Pacheco, A.I. Pereira, L.C. Branco, A.J. Parola, *Varnish removal from paintings using ionic liquids*, **Journal of Materials Chemistry A**, **1**, 2013, p. 7016.
- [67] M. Lancaster, **Green Chemistry** (second edition), RSC Publishing, Cambridge, 2010, pp. 163-164.
- [68] S. Hrdlickova Kuckova, M. Crhova Krizkova, C.L. Cortes Pereira, R. Hynek, O. Lavrova, T. Busani, L.C. Branco, I.C.A. Sandu, *Assessment of Green Cleaning Effectiveness on Polychrome Surfaces by MALDI-TOF Mass Spectrometry and Microscopic Imaging*, **Microscopy Research and Technique**, **77**, 2014, pp. 574-585.
- [69] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, A.K. Basak, A. Venkat Narsaiah, *[Bmim]BF₄ ionic liquid: a novel reaction medium for the synthesis of β -amino alcohols*, **Tetrahedron Letters**, **44**(5), 2003, pp. 1047-1050.
- [70] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, A.K. Basak, A. Venkat Narsaiah, *[Bmim]PF₆ and BF₄ ionic liquids as novel and recyclable reaction*

- media for aromatic amination*, **Tetrahedron Letters**, **44**(10), 2003, pp. 2217-2220.
- [71] T. Itoh, Y. Nishimura, N. Ouchi, S. Hayase, *1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate: the most desirable ionic liquid solvent for recycling use of enzyme in lipase-catalyzed transesterification using vinyl acetate as acyl donor*, **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, **26**(1–2), 2003, pp. 41–45.
- [72] S. Park, R.J. Kazlauskas, *Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology*, **Current Opinion in Biotechnology**, **14**(4), 2003, pp. 432–437.
- [73] C. Brandi, **Teoria del restauro**, Edizioni di Storia e Letteratura, Roma. (T. Einaudi, editor), 1997.
- [74] J. Domingues, N. Bonelli, R. Giorgi, E. Fratini, P. Baglioni, *Innovative method for the cleaning of water-sensitive artifacts: Synthesis and application of highly retentive chemical hydrogels*, **International Journal of Conservation Science**, **4**, 2013, pp. 715–722.
- [75] J.S. Mills, R. White, **The Organic Chemistry of Museum Object**, Butterworth-Heinemann, London, 1994.
- [76] M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, *The surface of cultural heritage artefacts: Physico-chemical investigations for their knowledge and their conservation*, **Chemical Society Review**, **36**, 2007, pp. 1605–1621.
- [77] D. Pinna, M. Galeotti, R. Mazzeo, **A Handbook for Conservator-Restorers**, Centro Di, Firenze, 2009.
- [78] H.J. Plenderleith, **The Conservation of Antiquities and Works of Art**. London, Oxford University Press, Oxford, 1956.
- [79] L.C. Branco, G.V.S.M. Carrera, J. Aires-de-Sousa, **Physico-chemical properties of task specific ionic liquids**, **Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches** (Kokorin A, editor), InTech, Croatia, 2011, pp. 61–94.
- [80] M.F. Pacheco, *Remoção de vernizes de pinturas utilizando líquidos iónicos*, **Master Thesis**, New University of Lisbon, Lisbon, 2010.
- [81] S. Park, R. Kazlauskas, *Biocatalysis in ionic liquids. Advantages beyond green technology*, **Current Opinion in Biotechnology**, **14**, 2003, pp. 432–437.
- [82] C. Pereira, I.M.P.L.V.O. Ferreira, L.C. Branco, I. Joosten, I.C.A. Sandu, T. Busani, *Atomic Force Microscopy as a Valuable Tool in an Innovative Multi-scale and Multi-technique Non-invasive Approach to Surface Cleaning Monitoring*, **Procedia Chemistry** (Youth in the Conservation of Cultural Heritage 2012), **8**, 2013, pp. 258–268.

- [83] C. Pereira, T. Busani, C. Branco, I. Joosten, I.C.A. Sandu, *Non-destructive surface characterisation and enzyme cleaning assesment from the macro to nano-level*, **Microscopy and Microanalysis**, **19**, 2013, pp. 1–13.
- [84] R. Wolbers, **Cleaning Painted Surfaces, Aqueous Methods**, Archetype Publications, London, 2003.
- [85] A. Calvo, **Conservación y restauración de pintura sobre lienzo**, Ed. del Serbal, Barcelona, 2002.
- [86] N. Khandekar, *A survey on the conservation literature relating to the development of aqueous gel cleaning on painted and varnished surfaces*, **Rev Conserv.**, **1**, 2000, pp.10–20.
- [87] S.J.V. Teixeira, *Hidrólise Enzimática das Proteínas da Dreche*, **Master Thesis**. University in Porto, 2011.
- [88] M. Oujja, M. Sanz, E. Rebollar, J.F. Marco, C. Domingo, P. Pouli, S. Kogou, C. Fotakis, M. Castillejo, *Wavelength and pulse duration effects on laser induced changes on raw pigments used in paintings*, **Spectrochimica Acta, Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy**, **102**, 2013, pp. 7-14.
- [89] P. Pouli, M. Oujja, M. Castillejo, *Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects*, **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, **106**(2), 2012, pp. 447-464.
- [90] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascalchi, I. Osticioli, A.A. Mencaglia, *Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers*, **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, **106** (2), 2012, pp. 419-446.
- [91] P. Vounisiou, A. Selimis, G.J. Tserevelakis, K. Melessanaki, P. Pouli, G. Filippidis, C. Beltsios, S. Georgiou, C. Fotakis, C., *The use of model probes for assessing in depth modifications induced during laser cleaning of modern paintings*, **Applied Physics A-Materials Science & Processing**, **100**(3), 2010, pp. 647-652.
- [92] A. Staicu, I. Apostol, A. Pascu, I. Urzica, M.L. Pascu, V. Damian, *Minimal invasive control of paintings cleaning by LIBS*, **Optics and Laser Technology**, **77**, 2016, pp. 187- 192.
- [93] C. Gaetani, U. Santamaria, *The laser cleaning of wall paintings*, **Journal of Cultural Heritage**, **1**, 2000, pp. 199-207.
- [94] M. Schreiner, M. Strlič, R. Salimbeni, **Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science**, COST Office, Brussels, 2008.

- [95] F. Margheri, S. Modi, L. Masotti, P. Mazzinghi, R. Pin, S. Siano, R. Salimbeni, *SMART CLEAN: a new laser system with improved emission characteristics and transmission through long optical fibres*, **Journal of Cultural Heritage**, **1**, 2000, pp. S119-S123.
- [96] R. Salimbeni, R. Pini, S. Siano, *A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation*, **Journal of Cultural Heritage**, **4**, 2000, pp. 72s-76s.
- [97] A.L. Schawlow, *Lasers*, **Science**, **149**(3679), 1965, pp. 13-22.
- [98] J.F. Asmus, C.G. Murphy, W.H. Munk, *Studies on the interaction of laser radiation with art artifacts*, **Proceedings SPIE 0041, Developments in Laser Technology II**, 27th August 1973, San Diego, USA, p. 19.
- [99] J.F. Asmus, L. Lazzarini, A. Martini, V. Fassina, **Performance of the Venice Statue Cleaner**, **Proceedings of the Fifth Annual Meeting of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works**, Boston, USA, 1977, pp. 5-11.
- [100] R. Teule, H. Scholten, O.F. van den Brink, R.M.A. Heeren, V. Zafirooulos, R. Hesterman, M. Castillejo, M. Martín, U. Ullenius, I. Larsson, F. Guerra-Librero, A. Silva, H. Gouveia, M.B. Albuquerque, *Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples*, **Journal of Cultural Heritage**, **4**, 2003, pp. 209–215.
- [101] F.G. Perez-Gutierrez, *Photomechanical, Photothermal and Photothermomechanical Mechanisms of Interaction of Nanosecond Laser Pulses With Artificial Tissue Models and Pigmented Melanoma Cells in Medical*, **Master Dissertation**, University of California Riverside, 2010.
- [102] P.J. Morais, H. Gouveia, I. Apostol, V. Damian, F. Garoi, I. Iordache, M. Bojan, D. Apostol, J.A.R. Campo, R. Galli, *Laser Beam in the Service Of Paintings Restoration*, **Romanian Reports in Physics**, **62**(3), 2010, pp. 678–686.
- [103] V. Tornari, *Delocalized photomechanical effects of UV ns laser ablation on polymer substrates captured by optical holography workstation: An overview on experimental result*, **Advances in Optics**, **Volume 2014**, 2014, Article ID 105482.
- [104] V. Zafirooulos, A. Galyfianaki, S. Boyatzis, A. Fostiridou, E. Ioakimoglou, *UV Laser Ablation of Polymerized Resin Layers and Possible Oxidation Processes in Oil-Based Painting Media*, **Optics and Lasers in Biomedicine and Culture** (C. Fotakis et al editors Springer Verlag Berlin, Heidelberg), **5**, 2000, pp 115-122
- [105] V. Tornari, E. Bernikola, K. Hatzigiannakis, K. Melessanaki, P. Pouli, *Synchronized Deformation Monitoring in Laser Cleaning: an*

- Application for Cultural Heritage Conservation*, **Universal Journal of Physics and Application**, 1(2), 2013, pp 149-159.
- [106] J.A. Lameiras Domingues, *Spectroscopy Studies on Conservation Issues in Modern Contemporary Paintings*, **Master Dissertation**, Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [107] R. Bordalo, P.J. Morais, C.R.T. Young, L.F. Santos, R.M. Almeida, **The effect of excimer laser irradiation on selected pigments used in the 19th century**, ICOMCC, Lisbon, 2011.
- [108] P. Targowski, R. Ostrowski, J. Marczak, M. Sylwestrzak, E.A. Kwiatkowska, *Picosecond laser ablation system with process control by Optical Coherence Tomography*, **Proceedings SPIE 7391, O3A: Optics for Arts, Architecture, and Archaeology II**, 73910G, 2009.
- [109] D. Ciofini, I. Osticioli, A. Pavia, S. Siano, *Removal of overpaintings from easel paintings using LQS Nd:YAG laser*, **Applied Physics A: Material Sciences and Processings**, 117(1), 2014, pp. 253-259.
- [110] P. Dietemann, C. Higgitt, M. Kälín, M.J. Edelmann, R. Knochenmuss, R. Zenobi, *Aging and yellowing of triterpenoid resin varnishes - Influence of aging conditions and resin composition*, **Journal of Cultural Heritage**, 10, 2009, pp. 30-40.
- [111] C. Theodorakopoulos, V. Zafirooulos, *Laser Cleaning Applications For Religious Objects*, **European Journal of Science and Theology**, 1(1), 2005, pp. 63-76.
- [112] V. Tornari, *Delocalized photomechanical effects of UV ns laser ablation on polymer substrates captured by optical holography workstation: An overview on experimental result*, **Advances in Optics**, Volume 2014, 2014 Article ID 105482.
- [113] P. Pouli, D.C. Emmony, *The effect of Nd:YAG laser radiation on medieval pigments*, **Journal of Cultural Heritage**, 1, 2000, S181–S188.
- [114] R. Bordalo, P.J. Morais, H. Gouveia, C. Young, *Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview*, **Laser Chemistry**, 2006, Article ID 90279.
- [115] R. Teule, H. Scholten, O.F. van den Brink, R.M.A. Heeren, V. Zafirooulos, R. Hesterman, M. Castillejo, M. Martín, U. Ullenius, I. Larsson, F. Guerra-Librero, A. Silva, H. Gouveia, M.B. Albuquerque, *Controlled UV laser cleaning of painted artworks: a systematic effect study on egg tempera paint samples*, **Journal of Cultural Heritage**, 4, 2003, pp. 209–215.

- [116] P.J. Morais, R. Bordalo, L. dos Santos, S.F. Marques, E. SalgueiredoH. Gouveia, *Excimer Laser Ablations of Egg Tempera Paints and Varnishes, Lasers in the Conservation of Art Works, Lacona VI Proceedings*, Vienna, Austria, Sept.21-25, 2005.
- [117] P. Schmid, Extraction and purification of lipids II. *Why is chloroform-methanol such a good lipid solvent*, **Physiological Chemistry and Physics**, **5**, 1973, pp. 141-50;
- [118] I. Graham, *The effect of solvents on linoxyn films*, **Journal of the Oil and Color Chemists' Association** **36**, 1953, pp. 500–506.
- [119] F. Browne, *Swelling of paint films in water VIII. Swelling of linseed oil paints in water and organic liquids*, **Forest Products Journal**, **6**, 1956, pp. 312-18;
- [120] K. Sutherland, *Solvent-extractable components of linseed oil paint films*, **Studies in Conservation**, **48**, 2003, pp. 111-135.
- [121] N. Khandekar, A. Phenix, J. Sharp, *Pilot study into the effects of solvents on artificially aged egg tempera films*, **The Conservator**, **18**, 1994, pp. 62-72.
- [122] Anon Niosh, **Pocket Guide to Chemical Hazards**, U.S. Department of Health and human Services, Washington, D.C., 1997.

CONTRIBUTIONS TO OBTAINING OF SOME NEW THEOPHYLLINE DERIVATIVES WITH BIOLOGICAL ACTIVITIES

Anca Mihaela MOCANU, Constantin LUCA
"Gheorghe Asachi" Technical University of Iasi,
Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection,
71 A D.Mangeron Ave, 700050, Iasi, Romania

Abstract: *A series of azometines were synthesized by condensation of hydrazides theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids with various aldehyde able to confer some especial biological properties to the final products, such as antihypertensive, hypoglycemic, antitumor, antioxidant, and bronchodilator actions useful in treating inflammatory, processes, ulcer, convulsions and diabetes, as well as herbicidal properties. Due to the biologically activity found for previously known theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids we considered opportune to synthesize and characterize new compounds of the same class. The synthesis stages of the new products are presented as well as the elemental analysis data and IR, ¹H-RMN spectral measurements made for elucidating the chemical structures.*

Cuvinte cheie: *hydrazide, azomethines, elemental analysis, spectral measurements.*

1. Introduction

The therapeutic efficacy of theophylline and its derivatives in various affections has imposed continuous research studies on the improvement of its biological quality [1-3].

The xanthine derivatives are compounds with a purine core and which represents a very important structural unit in drug discovery. A survey of literature reveals the biological properties of this structure including hypoglycemic, anticancer, antioxidant, anti-inflammatory, bronchodilator, coronarodilator, vasodilators and xanthine oxidase inhibitory effects.

Nowadays the theophylline derivatives constitute a significant class of chemical products showing various biological activities applied as pharmaceuticals [4-8].

Taking into account the importance of these compounds we have conducted research in the field on synthesis of new theophylline derivatives (azomethines), starting with hydrazides theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids.

The novelty and originality of the studies achieved in the present paper consist in the synthesis of new products which are not mentioned in literature showing potential pharmaceutical [9-11].

The obtaining of the new derivatives requires the synthesis of the active forms of the theophylline-sulphonyl phenoxyacetic acids derivatives able to react with various specific substrata.

2. Experimental Part

2.1. Materials

Theophylline anhydrous 99%, hydrazine monohydrate 98%, 4-dimethylaminobenzaldehyde 97%, 2,4-dinitrobenzaldehyde 97%, 4-nitrobenzaldehyde 97%, and 4-chlorobenzaldehyde 97% were purchased from Sigma–Aldrich. All reagents and solvents had purity grade and were obtained from commercial suppliers.

2.2. Synthesis

The ¹H-NMR spectra were recorded in DMSO-d₆ with a Bruker Avance 300 MHz instrument. The chemical shifts were expressed in ppm using tetramethylsilane (TMS) as internal standard. Spin multiplets are given as: s (singlet), d (doublet). FT-IR spectra were performed on a Biorad FT-IR- FTS 570 oC spectrometer. All melting points were determined on Bruker Vertex 70 Melting Point apparatus. Elemental analyses were carried out using a Perkin Elmer CHNS/O Analyzer Series II 2400 apparatus, and the results were within $\pm 0.4\%$ of theoretical values.

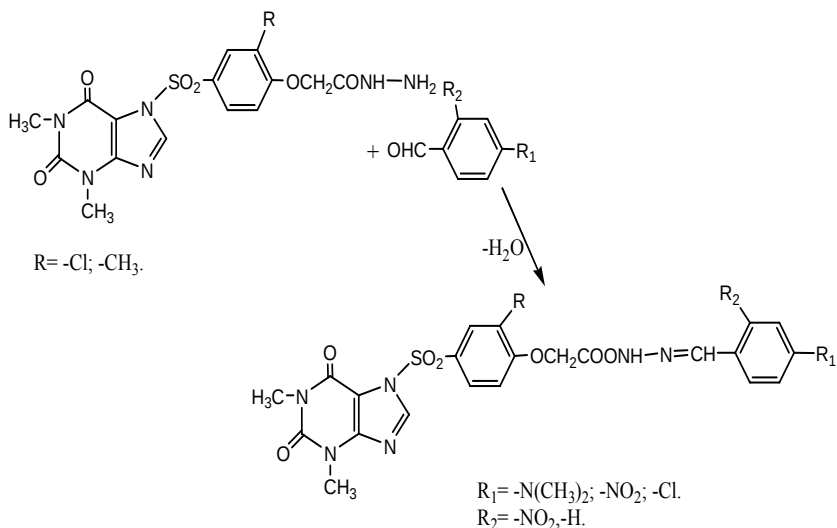
Synthesis of azomethines. The optimum reaction conditions were studied: the organic solvent nature, the reagent-solvent ratio for an efficient final separation of the azomethine, mole ratio of the reagents, reaction time. The hydrazides of theophylline-sulphonyl phenoxyacetic acids were obtained by hydrazine monohydrate on methyl esters of theophylline-sulphonyl phenoxyacetic acids. The methyl ester of 4-(theophylline-7-sulphonyl) phenoxyacetic acid was diluted in 25mL ethylic alcohol, on the solution obtained is added hydrazine monohydrate. The solution is refluxed for 60 minutes then the alcohol is removed by distillation. On the remaining waste is added 25 ml of water, when it precipitates 4-(theophylline-7-

sulphonyl) phenoxyacetic hydrazides is filtered and recrystallized in a mixture of ethanol-water (1:1). The obtained reaction yields between 71-90 % were much dependent on the product solubility in ethanol.

3. Results and discussions

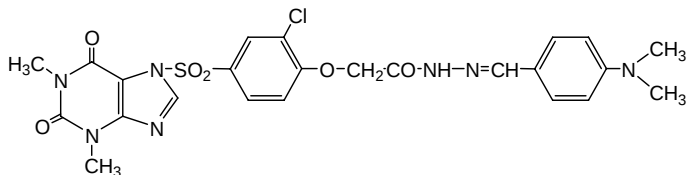
The new derivatives of theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids were synthesized according to the method described in our previous paper [12-17].

The azomethines were obtained by the reaction of the hydrazides with 4-dimethylaminobenzaldehyde, 2,4-dinitrobenzaldehyde, 4-nitrobenzaldehyde and 4-chlor-benzaldehyde according to the reaction in scheme 1:



Scheme 1. New compounds synthesized

The newly synthesized compounds, their denominations (Fig.1) as well as some of the physical-chemical characteristics and elemental analysis data are given below (Tab.1).

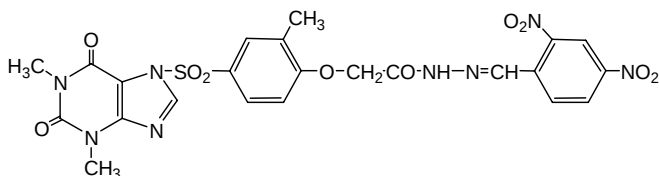


4-dimethylaminobenzaldehyde {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-chlorophenoxy]ethyl} hydrazone) (1)

Chemical formula: $C_{23}H_{21}N_7O_6S$

Molecular weight: 558.5

Melting point: 202-204°C

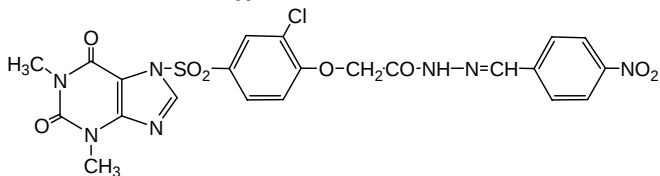


2,4-dinitrobenzaldehyde {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-methylphenoxy]ethyl} hydrazone) (2)

Chemical formula: $C_{21}H_{17}N_8O_{10}S$

Molecular weight: 573

Melting point: 214-216°C

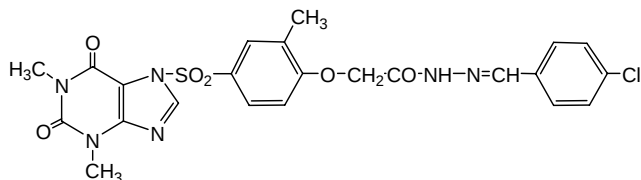


4-nitrobenzaldehyde {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-chlorophenoxy]ethyl} hydrazone) (3)

Chemical formula: $C_{21}H_{15}N_7O_8S$

Molecular weight: 560.5

Melting point: 220-222°C



4-chlorobenzaldehyde {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-methylphenoxy]ethyl} hydrazone) (4)

Chemical formula: $C_{22}H_{18}N_6O_6S$

Molecular weight: 529.5

Melting point: 197-199°C

Fig.1. Structures of new compounds

Table 1. Physical-chemical characteristics and elemental analysis data of the new compounds of theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids

Compound	Empirical formula	M g/mol	p.t °C	Colour
1	C ₂₃ H ₂₁ N ₇ O ₆ SCl	558.5	202-204	white powder
2	C ₂₁ H ₁₇ N ₈ O ₁₀ S	573	214-216	white powder
3	C ₂₁ H ₁₅ N ₇ O ₆ SCl	560.5	220-222	white powder
4	C ₂₂ H ₁₈ N ₆ O ₆ SCl	529.5	197-199	white powder

Elemental analysis data						
C%			H%		N%	
Compound	calcd.	found	calcd.	found	calcd	found
1	49.41	49.30	3.76	3.84	17.54	17.62
2	43.97	43.84	2.96	3.02	19.54	19.61
3	44.95	44.83	2.76	2.84	17.48	17.55
4	49.85	49.71	3.39	3.47	15.84	15.91

The structures of new derivatives were elucidated by IR and ¹H-NMR spectral measurements. The corresponding picks and signals respectively are given below [18, 19]:

1). *4-dimethylaminobenzaldehyde* {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-chlorophenoxy]ethyl}hydrazone)

Yield: 87.15 %; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1644 (-C=N-), 1600 (C=C), 1579 (-C-C-), 3040 (C-H), 1235 (C-S), 1144 (-SO₂-N-), 1593 (-C=O), 3247 (-NH-), 1228 (-C-N), 1250 (-N- tert); 6855 (-C-Cl) cm⁻¹; ¹H-NMR d/ppm (400 MHz, DMSO): 2.75 (d, 6H, -CH₃ theophylline), 2.87 (d, 6H, -N(CH₃)₂), 4.81 (s, 2H, -CH₂-), 6.8 (d, 2H, Ar-H); 7.1 (s, 1H, Ar-H); 7.6 (d, 2H, Ar-H), 7.8 (s, 1H, Ar-H), 7.92 (s, 1H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, -NH-), 8.2 (s, 1H, -CH=N-), 8.4 (s, 1H, -N=CH-N-).

2). *2,4-dinitrobenzaldehyde* {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-methylphenoxy]ethyl}hydrazone)

Yield: 89.18 %; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 1645 (-C=N-), 1601 (C=C), 1579 (-C-C-), 3040 (C-H), 1235 (C-S), 1143 (-SO₂-N-), 1593 (-C=O), 3246 (-NH-), 1228 (-C-N), 1331 (-NO₂) cm⁻¹; ¹H-NMR d/ppm (400 MHz, DMSO): 2.38 (s, 3H, Ar-CH₃), 2.75 (d, 6H, -CH₃ theophylline), 4.84 (s, 2H, -CH₂-), 7.00 (s, 1H, Ar-H), 7.64 (s, 1H, Ar-H), 7.66 (s, 1H, Ar-H), 8.1 (s, 1H, -NH-), 8.2 (s, 1H, -CH=N-), 8.3 (s, 1H, Ar-H), 8.4 (s, 1H, -N=CH-N-), 8.8 (s, 1H, Ar-H), 9.3 (s, 1H, Ar-H);

3). *4-nitrobenzaldehyde* {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-chlorophenoxy]ethyl}hydrazone)

Yield: 88.28 %; FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1645 (-C=N-), 1600 (C=C), 1578 (-C-C-), 3040 (C-H), 1236 (C-S), 1144 ($\text{-SO}_2\text{-N-}$), 1593 (-C=O), 3245 (-NH-), 1227 (-C-N), 6858 (-C-Cl), 1331 (-NO_2) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ d/ppm (400 MHz, DMSO): 2.75 (d, 6H, -CH_3 theophylline), 4.81 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 7.01 (s, 1H, Ar-H), 7.73 (s, 1H, Ar-H), 7.85 (s, 1H, Ar-H); 8.00 (d, 2H, Ar-H); 8.1 (s, 1H, -NH-), 8.2 (s, 1H, -CH=N-), 8.3 (d, 2H, Ar-H), 8.4 (s, 1H, -N=CH-N-).

4). *4-chlorobenzaldehyde* {2-[4-(theophylline-7-yl sulfonyl)-2-methylphenoxy]ethyl}hydrazone

Yield: 86.95 %; FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1644 (-C=N-), 1601 (C=C), 1578 (-C-C-), 3040 (C-H), 1235 (C-S), 1144 ($\text{-SO}_2\text{-N-}$), 1594 (-C=O), 3246 (-NH-), 1227 (-C-N), 6856 (-C-Cl) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ d/ppm (400 MHz, DMSO): 2.38 (s, 3H, Ar- CH_3), 2.75 (d, 6H, -CH_3 theophylline), 4.81 (s, 2H, $\text{-CH}_2\text{-}$), 7.4 (d, 2H, Ar-H); 7.7 (d, 2H, Ar-H); 7.8 (s, 1H, Ar-H), 7.9 (s, 1H, Ar-H), 8.0 (s, 1H, -NH-), 8.2 (s, 1H, -CH=N-), 8.4 (s, 1H, -N=CH-N-).

4. Conclusions

New derivatives of the theophylline-sulfonyl phenoxyacetic acids with potentially biological activity were synthesized and their position among the biologically active compounds made evident.

The newly obtained final products were characterized by means of elemental analysis data and spectral measurements (IR, $^1\text{H-NMR}$) which have undoubtedly confirmed the advanced structures of azomethines.

The newly synthesized derivatives could be practically applied in agrochemical domains (herbicides, growing biostimulators, fungicides, acaricides) and medicinal domains.

References

- [1] A.G. Amr, N.M. Sabrry, M.M. Abdalla, B.F. Abdel-Wahab, *Eur. J. Med. Chem.*, **44**, 2009, p. 725.
- [2] C.T. Supuran, A. Scozzafava, A. Casini, *Med. Res. Rev.*, **23**, (2003), p. 146.
- [3] F. Abbate, A. Casini, T. Owa, A. Scozzafava, C.T. Supuran, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.*, **14**, 2004, p. 217.
- [4] J. Slawinski, Z. Brzozowski, *Eur. J. of Med. Chem.*, **41**, 2006, p. 1180.
- [5] S.D. Beedkar, C.N. Khobragade, S.S. Chobe, B.S. Dawane, O.S. Yemul, *Int. J. Biol. Macromol.*, **50**, 2012, p. 947.

- [6] F.G. Lupascu, O.M. Dragostin, L. Foia, D. Lupascu, L. Profire, , **Molecules**, **18**, 2013, p. 9684.
- [7] B. Cariou, B. Charbonnel, B. Staels, **Trends Endocrin. Met.**, **23**, 2012, p. 205.
- [8] L.B. Hansen, L.L. Christrup, H. Bundgaard, **Int. J. Pharm.**, **88**, 1992, p. 237.
- [9] M.A. Gouda, A.A. Abu-Hashem, **Arch. Pharm.**, **344**, 2011, p. 170.
- [10] T. Motegi, M. Katayama, Y. Uzuka, Y. Okamura, **Res. Vet. Sci.**, **95**, 2013, p. 600.
- [11] J.W. Daly, **Cell. Mol. Life Sci.**, **64**, 2007, p. 2153.
- [12] A. M. Mocanu, C. Luca, I. Sandu, S.I. Dunca, **Rev. Chim. (Bucuresti)**, **67**, 2016, p. 584.
- [13] A. M. Mocanu, C. Luca, S.I. Dunca, G. Ciobanu, **Rev. Chim. (Bucuresti)**, **65**, 2014, p. 1363.
- [14] A.M. Mocanu, C. Luca, **Rev. Chim. (Bucuresti)**, **65**, 2014, p. 185.
- [15] A.M. Mocanu, L.Odochian, G. Carja, C. Oniscu, **Roum. Biotechnol. Lett.**, **13**, 2008, p. 3990.
- [16] A.M. Mocanu, **CI&CEQ**, **16**, 2010, p. 89.
- [17] A.M. Mocanu, **Rev. Chim. (Bucuresti)**, **62**, 2011, p. 1055.
- [18] Avram M., Mateescu Gh., **Spectroscopia in infrarosu**, Ed. Tehnica, Bucuresti, Romania 1966.
- [19] I. Ozkan-Dagliyan, F. Sahin, **Rev. Chim. (Bucuresti)**, **64**, 2013, p. 534.

STUDIUL EFECTULUI METALELOR GRELE ASUPRA GERMINAȚIEI SEMINȚELOR DE GRÂU PRIN MĂSURĂTORI ENZIMATICE

Olga PINTILIE¹, Marius ZAHARIA^{2,*}, Adelina COSMA², Alina BUTNARU³, Manuela MURARIU⁴, Gabi DROCHIOIU², Ion SANDU^{1,5*}

¹ Department of Geography and Geology, Al. I. Cuza University of Iași, 20A Carol I, Iași-700505, Romania

² Department of Chemistry, Al. I. Cuza University of Iași, 11 Carol I, Iași-700506, Romania

³ Department of Biology, Al. I. Cuza University of Iași, 20A Carol I, Iași-700505, Romania

⁴ Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, 41A Gr. Ghica Voda Alley, 700487 Iași, Romania

⁵ ARHEOINVEST Interdisciplinary Platform, Laboratory of Scientific Investigation and Conservation of Cultural Heritage, Al. I. Cuza University of Iași, 22 Carol I, 700506, Iași, Romania

e-mail: zaharia.marius2011@yahoo.com; ion.sandu@uaic.ro

Abstract: Stresul provocat de metalele grele este o problemă majoră care afectează productivitatea agricolă vegetală și implicit sănătatea umană. Flora naturală prezintă diferențe ale toleranței la metale grele. Unele plantele cresc bine într-un sol îmbogățit în metale grele toxice în timp ce altele nu se pot dezvolta. Prin urmare, acest studiu este menit să investigheze efectul metalelor grele asupra viabilității plantelor la nivel molecular, și încercă să tragă un semnal de alarmă asupra utilizării necondiționate a acestor compuși toxici.

Cuvinte cheie: metale grele; conservare genetică; toxicitate; determinări enzimatice; teste de germinație; semințe de grâu.

1. Introducere

Viabilitatea plantele poate fi degradată parțial și reversibil în mod specific, sub acțiunea unor agenți fizici sau substanțe chimice [1, 2]. Fenomenul se poate petrece sub acțiunea inhibitorilor metabolici, a căldurii, curentului electric, a radiației UV sau se poate produce spontan sau în diferitele condiții fiziologice, patologice și experimentale [3]. Prin urmare, starea materiei vii trebuie privită ca fiind dependentă de starea materiei biostructurate [4, 5]. Ca urmare, organismele vii au de suferit, ceea ce se traduce în modificări fiziologice și chiar morfologice.

Toxicitatea metalelor grele care intră în țesuturile vegetale poate inhiba multiple procese fiziologice precum: factorii de creștere, fotosinteza,

absorbția de apă și asimilarea nitraților [6-10]. Gravitatea acestor efecte depinde în mare măsură de concentrația ionilor de metale grele și sensibilitatea sau toleranța plantelor afectate de prezența lor [11, 12]. Unele metale în concentrații mici (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, V și Zn) sunt considerate esențiale pentru creșterea plantelor [13]. Zincul și cuprul (alături de Mn și Fe), sunt elemente esențiale [14] pentru partea superioară a plantelor și sunt implicate în mai multe procese metabolice, în timp ce Pb și Cd nu au vreo funcție fiziologică în plante. Un deficit de Zn și Cu determină modificări în procesele fundamentale ale metabolismului plantelor, ceea ce conduce la o creștere redusă. Creșterea rădăcinilor este mai sensibilă la contaminarea cu metale grele [15, 16]. Un efect imediat al contaminării plantelor cu o concentrație mare de cupru este inhibarea creșterii rădăcinilor laterale, iar acestea devin mai scurte, foarte ramificate și fără o structură solidă. Experimental s-a demonstrat faptul că tratarea cu metale grele a semințelor de grâu va conduce la o scădere a biomasei [15]. În consecință, funcția frunzei poate fi afectată direct de către metalele grele (adică acumularea locală de metale grele) sau indirect (prin afectarea rădăcinilor) [17].

Nosko et al., 1988 semnalează faptul că aluminiul utilizat în diferite concentrații nu inhibă rata de germinare a semințelor de *Picea glauca*, modificând în schimb viabilitatea acestora [18]. Peralta et al., 2001 arată că diferitele concentrații de Cr, Cu, Cd, Ni și Zn reduc atât gradul de germinare al semințelor de *Medicago sativa* L., cât și elongarea rădăcinilor și tulpinițelor viitoarelor plantule [19]. Munzuroglu and Geckil, 2002, studiind influența unor metale precum Hg, Cd, Co, Cu, Pb și Zn asupra germinării semințelor de *Triticum aestivum* și *Cucumis sativum*, evidențiază o inhibiție diferită a acestui proces în funcție de concentrația folosită, precum și o reducere a lungimii rădăcinii, hipocotilului și coleoptilului plantulelor [20].

În cazul cercetărilor noastre, ne-am propus să evidențiem efectul toxic asupra viabilității semințelor de grâu folosind plante ce sunt supuse germinăției în prezența unor saruri ale metalelor grele. De asemenea, modificările moleculare au fost evidențiate prin măsurători enzimactice.

2. Materiale și metode

În acest studiu s-a utilizat reactivi de înaltă puritate, iar toate soluțiile au fost preparate cu apă de înaltă puritate milliQ ($R = 18.2 \Omega$). Metalele grele au fost procurate de la Sigma Aldrich (USA), Merck și Fluka.

Material biologic. Semințe de grâu (*Triticum Aestivum*), soiul Gasprom, achiziționate de la Stațiunea de Cercetări Agricole Suceava.

Instrumente. Spectrele de absorbantă au fost realizate cu un spectrofotometru Libbra S35 PC UV/VIS, prevăzute cu cuve de cuarț cu drumul optic de 1 cm. Microprocesorul cu ultrasunete Cole Parmer Ultrasonic (USA, Illinois) a fost utilizat pentru extracțiile ezimatiche. Centrifuga Mikro22R (Hettich) s-a utilizat pentru separarea proteinelor solubile din component insolubile (cellule mebranare). Ph-metrul HANNA pH meter PH 211a fost utilizat pentru determinarea și ajustarea pH-ului soluțiilor tampon.

Teste de germinație. Loturi de 50 de semințe au fost tratate cu diferite soluții de metale grele (soluții de concentrație 10-3 M de sare de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ag^{+} , etc.). Tratatamentul durează 1 oră, după acestea au fost lasate să germineze pe hârtie de filtru așezate în vase Petri și așezate uniform împreună cu soluțiile de tratament. După 7 zile de germinație, plantulele provenite din germinație au fost măsurate (înălțimea H, exprimată în cm) și greutate (M, în grame.)

Determinări enzimatiche. Studiul biochimic asupra semințelor de grâu și indirect asupra plantulelor, a constatat în determinarea activității unor enzime ale stresului oxidativ [21]. Astfel, pentru determinarea activității peroxidazei s-a folosit metoda Gudkova și Degtiari, 1968 (citată de Artenie et al., 2008) care se bazează pe măsurarea la lungimea de undă de 540 nm a intensității culorii produsului de oxidare a o-dianisidinei cu ajutorul apei oxigenate, pentru activitatea catalazei s-a utilizat metoda Sinha, 1972 citată de Artenie et al., 2008 prin determinarea colorimetrică ($\lambda = 570 \text{ nm}$) a acetatului cromatic obținut prin reacția de reducere a bicromatului de potasiu în mediu acid de către apa oxigenată rămasă nedescompusă după inactivarea enzimei, în timp ce activitatea superoxid-dismutazei) a fost evaluată prin metoda Winterbourn et al. (1975) adaptată de Artenie et al., 2008, metoda constând în capacitatea enzimei de a inhiba reducerea Nitro Blue Tetrazoliului de către radicalii superoxid generați în mediul de reacție prin fotoreducerea riboflavinei ($\lambda = 560 \text{ nm}$) [22]. Concentrația proteinelor totale solubile s-a obținut pe baza metodei Bradford (1976) prin formarea între acestea și colorantul Coomassie Brilliant Blue G-250 a unui complex cu un maxim de absorbție la 595 nm [23].

3. Rezultate și discuții

Teste de germinație.

Din Fig. 1 se observă faptul că efectul metale grele la concentrații mici (10-3 M) diferă foarte puțin manifestând un efect ușor inhibitor asupra germinației semințelor de grâu. În urma acestui experiment prin tratarea

semințelor de grâu cu metale grele (10-3 M) putem afirma faptul că efectul toxic al metalele grele crește odată cu creșterea concentrația [24].

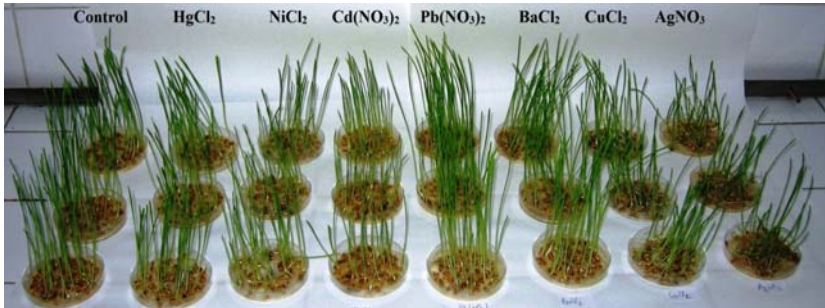


Fig. 1. Efectul metale grele de concentrație de 10-3M asupra semințelor de grâu după 7 zile de germinație

Din Tabelul 1 după prelucrarea rezultatelor obținute, se observă faptul că lungimea plantulelor este foarte apropiată în cazul HgCl_2 , NiCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 precum și în cazul AgNO_3 dar diferă semnificativ de cea a probei martor, ceea ce ne face să afirmăm că aceste metale grele inhibă creșterea în înălțime a plantulelor de grâu. Sărurile de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și BaCl_2 sporește creșterea în înălțime a plantulelor astfel, de la 409,50 cm, în cazul probei martor, la 442,60 cm pentru $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ și 434,83 cm pentru BaCl_2 .

Tabel 1. Efectul metalelor grele (10-3M) asupra semințelor de grâu

Treatment *)	No. plantlets	No. germinated seeds	No. dead seeds	Heights of plantlets in 50-seed lots (cm)	Plantlet weight of 50-seed lots (g)
Control	34.60±0.20	1.30±0.10	14±0.12	2.54±0.33	409.50±2.54
HgCl_2	33.60±0.24	1.30±0.05	15±0.14	2.09±0.20	313.80±0.76
NiCl_2	35±0.43	0.30±0.10	14.60±0.98	2.02±0.36	302.20±0.50
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	37.30±0.15	0.60±0.01	15.30±0.25	1.94±0.05	302.80±5.78
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	35.30±0.23	0.30±0.02	17.60±0.45	2.40±0.10	442.60±3.64
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33.64±1.25	0.30±0.01	16±0.50	2.55±0.20	434.83±6.57
CuCl_2	35.30±0.50	1.30±0.25	13.30±0.75	2.17±0.37	314.30±5.73
AgNO_3	35±1	1.30±0.02	13.60±1.23	1.92±0.53	299.10±7.89
*) media a trei valori independente					

Variația activităților enzimactice în urma tratamentului cu metale grele 10-3M.

3.1. Studiul practic al activității superoxid-dismutazei (SOD) din extracte vegetale

Tabel 2. Valorile SOD în plantulele de grâu după 7 zile de tratament

Treatment	USOD/mg protein
Control (distilled water)	5,43
HgCl ₂	8,96
NiCl ₂	14,36
Cd(NO ₃) ₂	10,21
Pb(NO ₃) ₂	7,87
BaCl ₂	4,98
CuCl ₂	9,51
AgNO ₃	9,24

În studiul experimental în care semințele de grâu au fost tratate cu metale, din Tabelul 2 se observă faptul că activitatea acestei enzime consolidează abilitățile celulare de a îndepărta radicalii de oxigen și de a atenua daunele celulare. Astfel, în comparație cu plântuțele din lotul de control, unde activitatea medie a superoxid dismutazei a fost de 5,43 USOD/mg proteină, în cele apărute în urma procedurii de tratare a semințelor cu NiCl₂ nivelul activității SOD a crescut semnificativ până la 14,36 USOD/mg proteină. Creșterea activității oxidoreductazei în grupul experimental poate fi atribuită, prin urmare, intensificării proceselor de eliberare a radicalilor superoxid sub influența inițială a metalelor grele.

3.2. Determinarea cantitativă a proteinelor vegetale solubile prin metoda Bradford

După perioadă de dezvoltare (7 zile), plantele au fost tăiate în bucățele de câte 1cm, separând rădăcina de plantule (tulpină), pentru analiza separată, cantitativă a proteinelor vegetale solubile din cele două părți ale

plantei. Acestea au fost suspendate în câte 10 mL tampon fosfat și sonicate de trei ori a câte 30 de secunde, cu pauze de 5 minute, extractul fiind mai apoi centrifugat și ținut timp de 4-5 zile la temperatura de 4°C.

Pentru determinarea cantitativă a proteinelor vegetale solubile s-au urmat aceiași pași ca în cazul extractului din tratamentul cu dinitroderivați, pipetându-se aceleași cantități de reactivi, citirile făcându-se după 3 minute de incubare și 5 minute de iradiere. Determinarea concentrației totale de proteină din extractele enzimactice preparate în prelabil, au fost identificate prin metoda Bradford, tratând extractele cu reactiv Bradford.

Din Tabelul 3 se poate observa faptul că în cazul tratamentului aplicat probelor extrase din rădăcini, concentrația de proteină totală solubilă din extractele tratate are valori diferite față de valoarea activității matorului, care nu conține extract metalic. Astfel, activitățile specifice variază în funcție de tipul extractului metalic folosit pentru tratare, cea mai mare cantitate proteică fiind identificată la tratare cu HgCl_2 și NiCl_2 , în timp ce la aplicarea de extracte de CuCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ sau $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ determina inhibiția enzimatică.

Tabel 3. Valorile activității specifice funcție de absorbantă și concentrația de proteină din extractul proteic obținut din rădăcinile plantulei de grâu.

	Greutate rădăcini (g)	Absorbanță (595 nm)	Concentrația de proteină $\mu\text{g/mL}$	Activitate specifică
Control	0,040	0,0798	0,159	0,0756
CuCl_2	0,050	0,0724	0,159	0,0756
AgNO_3	0,050	0,0747	0,159	0,0717
HgCl_2	0,050	0,0688	0,159	0,0663
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0,050	0,0878	0,159	0,0756
NiCl_2	0,050	0,0680	0,159	0,0705
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,050	0,0695	0,159	0,0745

În cazul extractului din plantulele de grâu valorile activităților specifice prezintă diferențe semnificative, în comparație cu evoluția lor în extractul din rădăcini, în urma tratamentelor aplicate (Fig. 2). Această

variație crescândă a activităților corespunzătoare tratamentelor cu cele șapte tipuri de toxic, indică faptul că în plantulele de grâu există o activitate specifică proteică mult mai mare decât în rădăcini, aceasta variind în funcție de tratamentul aplicat. Astfel, în urma tratării cu AgNO_3 și CuCl_2 se identifică o activitate mai mică, în timp ce la tratarea cu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, HgCl_2 , NiCl_2 și $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ activitățile sunt mai ridicate.

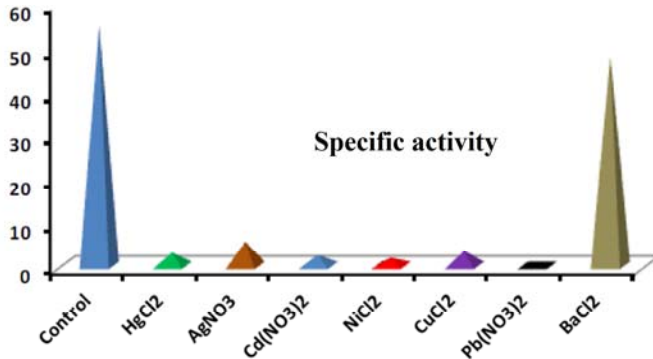


Fig. 2. Activitățile specifice a extractului proteic obținut din plantulele de grâu în urma tratamenului cu diferite metale grele

3.3. Determinarea activității peroxidazei

În mod clar activitatea mult mai intensă a peroxidazei în eșantionul experimental poate fi atribuită NiCl_2 , cu alte cuvinte, acest Ni^{2+} intervine în procesele de germinație și creștere ale plantulelor de grâu. Este cunoscut faptul că procesul de deteriorare al semințelor începe imediat după recoltare, diverși factori intrinseci și extrinseci colaborând în această direcție și, din aceste considerente, pentru prevenirea pierderii rapide a vigoriei, viabilității și productivității ulterioare este necesară o abordare controlată a operațiunilor de depozitare a acestora, mai ales în medii în care rata de deteriorare este impusă și întreținută de un mediu ambiant ostil (căldură ridicată și umiditate crescută). Aplicarea unor tratamente diverse încetinește substanțial rata deteriorării și crește rapid rata viabilității semințelor.

Tabel 4. Valorile activității peroxidazei în plantule de grâu după 7 zile de tratament

Treatment	UP/mg protein
Control	4,52

HgCl ₂	7,52
AgNO ₃	8,63
Cd(NO ₃) ₂	8,99
NiCl ₂	15,98
CuCl ₂	7,32
Pb(NO ₃) ₂	6,12
BaCl ₂	5,73

3.4. Determinarea activității catalazei

Intensificarea activității celor două enzime (peroxidaza și catalaza) denotă faptul că tratamentul aplicat cu metale grele este capabil să inducă o decuplare semnificativă a lanțului de transport de electroni și a fosforilării oxidative, având drept rezultat disiparea gradientului de membrană și, în consecință, creșterea producției de specii reactive de oxigen. Așa se explică intensificarea activității catalazei în plântuțele ce au suferit tratamentul cu NiCl₂ (40,72 UC/mg proteină), față de plântuțele din lotul de control (15,18 UC/mg proteină) (Fig. 3).

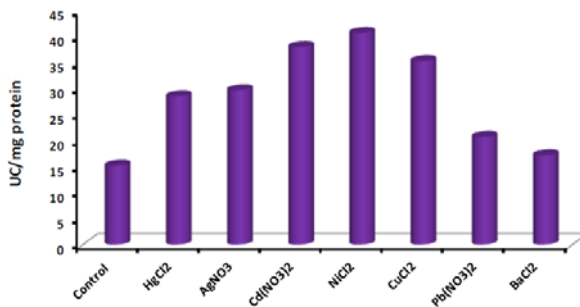


Fig. 3. Determinarea activității catalazice din plantulele de grâu supuse timp 7 zile cu metale grele

4. Concluzii

În lucrarea de față s-a demonstrat efectul toxic al metalelor grele asupra viabilității materialelor vegetale. Acest experiment a relevat

sensibilitatea semințelor de grâu la metale grele, prin inhibarea creșterii plantelor în prezența acestora. Înălțimile individuale și masa medie unitară reflectă mult mai precis efectul diferitelor tratamente. Acest fapt s-ar explica prin aceea că se elimină efectul datorat numărului de semințe neîncolțite, în calcul luându-se numai plantele individuale care au suferit efectiv efectul tratamentului. De asemenea, apar aceste diferențe și prin faptul că fiecare compus influențează specific viața fiecărei plante, știindu-se faptul că fiecare organism viu reacționează în mod specific la stimulii exteriori. Astfel, semințele moarte au fost eliminate din calcul și în cazul înălțimii individuale dar și în cazul masei medii unitare.

S-a determinat activitatea enzimatică a speciilor vegetale. Extractele din grâu au fost concentrate și supuse unor etape ulterioare de concentrare (precipitat de amoniu) și dializa. Stabilitatea extractelor enzimatică a fost relativ ridicată pentru perioade scurte (o săptămână la 4 grade), dar se modifică substanțial în cazul stocării pentru perioade îndelungate (activitatea enzimatică rămasă a fost de 30-40% după 3 săptămâni).

Enzimele implicate în procesele respiratorii sunt deosebit de atractive pentru înțelegerea evoluției vieții, de la stadiul procariot la cel eucariot, precum și în clasificarea modificărilor patologice ce au loc în procesele maligne, unde are loc fenomenul invers de tranziție de la respirația normală a celulelor la fermentație lactică, cu toate implicațiile sale biochimice (modificarea pH-ului fluidelor corpului, degradarea aminoacizilor ramificați, esențiali, etc);

Metoda determinărilor enzimatică poate fi aplicată cu succes în special în cazul rădăcinilor plantelor, datorită inhibiției mult mai accentuate. Gradul de extracție este influențat de dimensiunile părților plantei folosite în timpul extracției. Activitatea enzimatică din diversele compartimente ale plantei diferă în mod semnificativ în funcție de tratament sau sursă. În concluzie valoarea activității enzimatică din rădăcini este superioară celei din frunze, iar tipul de extract fenolic folosit influențează în mod diferit activitatea enzimatică.

Acknowledgments

Funding from the Romanian Government (PN-II-PT-PCCA-2013-4-1149, Contract 107/2014) is gratefully acknowledged. Marius Z. acknowledges the Grants for young researchers of UAIC (Contract 21754/03.12.2015) project from Alexandru Ioan Cuza University of Iasi.

References

- [1] O. Pintilie, C. Andries, A. Cosma, M. Zaharia, G. Drochioiu, V. Vasilache, I. Sandu, *The influence of dinitrophenolic pesticides on the*

- viability of plants*, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **66**(9), pp.1321-1326, 2015.
- [2] O. Pintilie, A. Cosma, M. Zaharia, M. Murariu, G. Drochioiu, I. Sandu, *Conservarea genetică a varietăților vegetale autohtone și modificările biochimice*, **Tehnocopia**, **2**(11), pp.18-23, 2014.
- [3] O. Pintilie, M. Zaharia, L. Tudorachi, A. Cosma, C. Ciobanu, , G. Drochioiu, I. Sandu, *Sisteme de apărare ale organismului împotriva otrăvirii cu metale grele*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context (International Workshop EUROINVENT)**, Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978-973-703-891-3), pp. 109-118, 2014.
- [4] G. Drochioiu, V. Sunel, C. Oniscu, C. Basu, M. Murariu, *The breakdown of plant biostructure followed by amino acids determination*, **Roum. Biotechnol. Lett.**, **6**(2), pp. 155-165, 2001.
- [5] A. Cosma, D. Bontas, O. Pintilie, M. Zaharia, G. Drochioiu, I. Sandu, *De la teoria biostructurala la determinarea aminoacizilor liberi din plante*, **Tehnocopia**, **2**(11), pp. 05-11, 2014.
- [6] H. Yuan, T. Lu, Y. Wang, Y. Chen, T. Lei, *Sewage sludge biochar: Nutrient composition and its effect on the leaching of soil nutrients*, **Geoderma**, **267**, pp. 17–23; (2016).
- [7] F. Fodor, *Physiological response of vascular plants to heavy metals*, **Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants** (Ed. M.N. Prasad, Kazimierz Strzalka), Springer, 6, pp. 149-177, 2002.
- [8] P. Georgiev, S. Groudev, I. Spasova, M. Nicolova, *Ecotoxicological characteristic of a soil polluted by radioactive elements and heavy metals before and after its bioremediation*, **J. Geochem. Explor.**, **142**, pp. 122-129, 2014.
- [9] P. Philippe Vernay, C. Gauthier-Moussard, A. Hitmi, *Interaction of bioaccumulation of heavy metal chromium with water relation, mineral nutrition and photosynthesis in developed leaves of Lolium perenne L.*, **Chemosphere**, **68**, pp. 1563–1575, 2007.
- [10] L. Lyubenova, P. Schröder, *Uptake and effect of heavy metals on the plant detoxification cascade in the presence and absence of organic pollutants*, **Soil Biol**, **19**, pp. 65-85, 2010.
- [11] D.P. Peyton, M.G. Healy, G.T.A Fleming, J. Grant, D. Wall, L. Morrison, M. Cormican, O. Fenton, *Nutrient, metal and microbial loss in surface runoff following treated sludge and dairy cattle slurry application to an Irish grassland soil*, **Sci. Total Environ.**, **541**, pp. 218-229, 2016.

- [12] I. Gergen, M. Harmanescu, *Application of principal component analysis in the pollution assessment with heavy metals of vegetable food chain in the old mining areas*, **Chem. Cent. Journal**, **6**, pp. 156-169, 2012.
- [13] B.J. Alloway, *Heavy metals in soils*, **Environ. Pollution**, **22**, pp. 3-9, 2013.
- [14] S.G. Pallardy, **Physiology of woody plants**, Elsevier Inc., 2008.
- [15] F. Rees, T. Sterckerman, J.L. Morel, *Root development of non-accumulating and hyperaccumulating plants in metal-contaminated soils amended with biochar*, **Chemosphere**, **142**, pp. 48-55, 2016.
- [16] N. Lal, *Molecular mechanisms and genetic basis of heavy metal toxicity and tolerance in plants*, **Plant. Adapt. Phytoremed.**, pp. 35-58, 2010.
- [17] M. Garcia-Sánchez, I. Garcia-Romera, T. Cajthaml, P. Tlustoš, J. Száková, *Changes in soil microbial community functionality and structure in a metal-polluted site: The effect of digestate and fly ash applications*, **J. Environ. Manage**, **162**, pp. 63-73, 2015.
- [18] P. Nosko, P. Brassard, J.R. Kramer, K.A., Kershaw, *The effect of aluminium on seed germination and early seedling establishment growth and respiration of white spruce (Picea glauca)*, **Can. J. Bot.**, **66**, pp. 2305-2310, 1988.
- [19] J.R. Peralta, J.L. Gardea-Torresdey, K.J. Tiemann, E. Gomez, S. Arteaga, E. Rascon, J.G. Parsons, *Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (Medicago sativa L.)*, **B. Environ. Contam. Tox.**, **66**(6), pp.727-734, 2001.
- [20] O. Munzuroglu, H. Geckil, *Effects of metals on seed germination, root elongation, and coleoptile and hypocotyl growth in Triticum aestivum and Cucumis sativus*, **Arch. Environ. Contam. Toxicol**, **43**(2), pp. 203-13, 2002.
- [21] O. Pintilie, L. Ion, A. Surleva, M. Zaharia, E. Ciornea Todirascu, E. Ciubotariu, A. Balan, G. Drochioiu, I. Sandu, *Monitoring methods of plants viability in genetic conservation*, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **67**(4), pp. 687-691, 2016.
- [22] V.I. Artenie, E. Ungureanu, A.M. Negură, **Metode de investigare a metabolismului glucidic și lipidic**, Ed. Pim, Iași, 2008.
- [23] D.C. Cojocaru, **Enzimologie practică**, Editura Tehnopress, Iași, pp. 245-247, 2009.
- [24] O. Pintilie, M. Zaharia, L. Tudorachi, S. Bancila, G. Drochioiu, I. Sandu, *Emphasizing the Toxicity of Heavy Metal Ions on Plants: Monitoring with an Amino Acids Assay*, **The annals of "Dunarea de Jos" University of Galati. Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science**, **1**, pp. 51-57, 2014.

DETERMINAREA RAPIDĂ A UNGHIULUI DE CONTACT PENTRU EVALUAREA HIDROFOBIZĂRII SUPRAFEȚELOR LITICE

Vasile PELIN¹, Ion SANDU², Marius MUNTEANU¹, Ioan Cristinel
NEGRU², Silviu GURLUI³, Cosmin Tudor IURCOVSCI¹,
Ioan Gabriel SANDU^{4,5}

¹Universitatea „Al. I. Cuza”, Facultatea de Geografie – Geologie, Școala Doctorală de Chimie
și Științe ale Vieții și Pământului, Blvd. Carol I, Nr. 20A, 700505, Iași, România

²Universitatea „Al. I. Cuza”, Platforma Interdisciplinară ARHEOINVEST, Blvd. Carol I, Nr.
11, 700506, Iași, România

³Universitatea „Al. I. Cuza”, Facultatea de Fizică, Nr. 11, 700506, Iași, România

⁴Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi”, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, Str.
D. Mangeron, Nr. 61A, 700050, Iași, România

⁵Forumul Inventatorilor Români, Str. Sf. Petru Movilă, Nr. 3, 700089, Iași, România

e-mail: munteanu.maryus@gmail.com

Abstract: *Lucrarea prezintă o metodă rapidă pentru determinarea unghiului de contact dintre o picătură de apă și o suprafață litică, în vederea evaluării eficienței tratamentelor de hidrofobizare pe suprafața unui eșantion de rocă calcaroasă poroasă. Această metodă utilizează prelucrarea grafică a imaginilor obținute prin tehnica picurării, respectând principiile de bază ale standardelor în vigoare. Totodată, lucrarea prezintă o metodă de lucru alternativă, simplă, rapidă și accesibilă, datorită costurilor minime, prin utilizarea unei camere foto digitale, a unui computer și a două programe larg răspândite în grafica asistată de calculator, precum AutoCAD și Jasc Paint Shop Pro.*

Cuvinte cheie: *unghi de contact, hidrofobizare, suprafețe litice, AutoCAD, Jasc Paint Shop Pro*

1. Introducere

În literatura de specialitate este binecunoscută influența apei din intemperii asupra materialelor litice sedimentare poroase [1-3]. Prin urmare, tratamentele de hidrofobizare sunt justificate și recomandate în intervențiile de restaurare și/sau de mentenanță a monumentelor istorice construite cu pietre naturale poroase expuse factorilor de degradare sau deteriorare [3, 4].

În comerțul actual sunt disponibile numeroase produse de hidrofobizare dar datorită diversităților petrografice ale materialelor litice nu sunt disponibile tratamente universal valabile [5] și prin urmare sunt

recomandate teste de evaluare prealabilă ale unor produse chimice, în privința evaluării gradului și eficienței de hidrofobizare ale acestora, principala metodă fiind evaluarea unghiurilor de contact dintre picăturile de apă și suprafețele tratate [6].

Astfel, lucrarea propune o metodă simplă, accesibilă și rapidă pentru determinarea unghiului de contact, cu ajutorul imaginilor captate simultan cu picurarea apei distilate pe suprafețele litice hidrofobizate. Ulterior, aceste imagini au fost analizate pentru măsurarea digitală a respectivelor unghiuri, cu ajutorul unor programe intens folosite în grafica asistată de calculator, respectând principiile de bază ale standardelor de actualitate [7].

2. Materiale și metode

Materialul litic utilizat în cadrul acestor investigații este din categoria rocilor calcaroase sedimentare oolitice de vârstă geologică sarmațiană [8], fiind prelevat din localitatea Păun – Repedea, județul Iași. Produsele chimice utilizate pentru hidrofobizare sunt cunoscute sub denumirile LTP Mattstone® și respectiv LTP Mattstone H2O®, fiind disponibile în comerțul actual cu materiale de construcții.

Picurarea apei distilate s-a efectuat cu ajutorul unei microseringi pentru dozare lichide, marca Hamilton®, cu o capacitate de 10 μ L și gradație de 0.1 μ L. Fotografierea picăturilor de apă s-a realizat cu ajutorul unei camere foto DSRL, marca Nikon®D8000, cu obiectiv Tamron®24-70mm și inel macro de 21mm.

Investigațiile au fost efectuate în condiții constante de laborator, la o temperatură de 21°C și o umiditate relativă (RH) de 60%. Se menționează faptul că măsurătorile efectuate pot fi corelate cu un comportament al materialului litic în condiții naturale, dar neafectate de prezența particulelor și a compoziției aerosolilor atmosferici, întrucât prezența acestora pot afecta interacțiunea radiațiilor UV cu materialul litic luat în studiu [9]Aeronet.

3. Partea experimentală

După prelevare, eșantionul din material litic a fost tăiat, dimensionat și delimitat în trei zone de investigație, cu dimensiuni egale (de circa 6 cm²), fiind notate cu simbolurile Z-0, Z1 și respectiv Z2 (Fig. 1). Produsele de hidrofobizare au fost notate cu simbolurile S1 (LTP Mattstone®) și S2 (LTP Mattstone H2O®) fiind atribuite zonelor de investigare după cum urmează:

S1/Z1 și respectiv S2/Z2. Zona Z-0 reprezintă o suprafață martor, hidrofilă, netratată chimic și prin urmare nu s-au efectuat capturi de imagini cu picături de apă distilată, pentru că acestea au fost absorbite instant de către materialul litic.

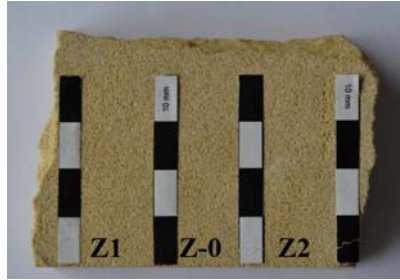


Fig. 1. Delimitarea zonelor de investigație pentru eșantionului de rocă calcaroasă din zona Păun - Repedea

La 24 de ore după efectuarea tratamentului de hidrofobizare, camera foto și eșantionul investigat au fost amplasate în conformitate cu principiile esențiale ale standardului UNI EN 15802/2010 [7] care prevede următoarele componente ale sistemului de analiza (Fig. 2):

(1) utilizarea unei surse de lumină direcționate către eșantion; în investigațiile efectuate aceasta sursă a fost reprezentată de către blitz-ul încorporat în camera foto, care funcționează simultan (sincronizat) cu momentul captării imaginii.

(2) existența unui suport pentru eșantion, la aceeași înălțime cu obiectivul camerei foto.

(3) microseringă sau micropipetă pentru dozarea volumului (picăturii) de apă distilată.

(4) sistem optic pentru capatarea imaginii, reprezentat de către camera foto.

(5) monitor pentru vizualizarea imaginilor obținute, reprezentat în cazul oricăror investigațiilor de către monitorul calculatorului destinat analizei și prelucrării grafice.

(6) riglă sau orice instrument similar gradat; în cazul testelor efectuate s-a utilizat hârtie milimetrică.

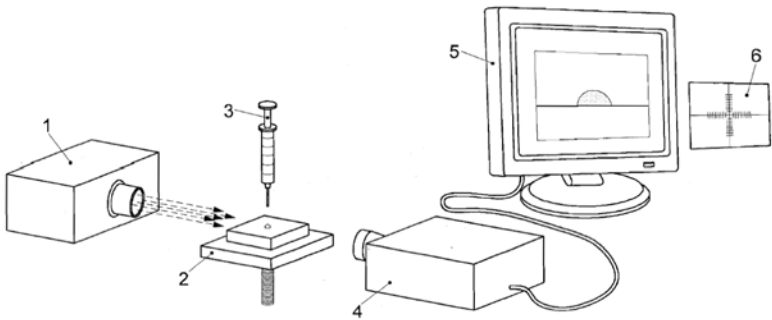


Fig. 2. Schița sistemului de picurare și ulterior de captare a imaginilor pentru picăturile de apă distilată: 1 – sursă de lumină; 2 – suport eșantion; 3 – microseringă sau micropipetă; 4 – sistem optic; 5 – monitor; 6 – riglă sau instrument gradat similar.
(* imagine preluată din standardul UNI EN 15802/2010)

Aceleași componente de bază - prezentate sintetic în figura 2 – se regăsesc în aparatele automatizate de măsurare a unghiurilor de contact formate de către picăturile de lichid și suprafața unui material solid, acest aspect fiind abordat și în literatura de specialitate[10].

În imaginile captate în momentele de picurare (Fig. 3 și Fig. 4) se poate observa că s-au folosit experimental atât volume de 5 μ L cât și volume de 10 μ L de apă distilată, pe ambele suprafețe hidrofobizate (Z1 și Z2).

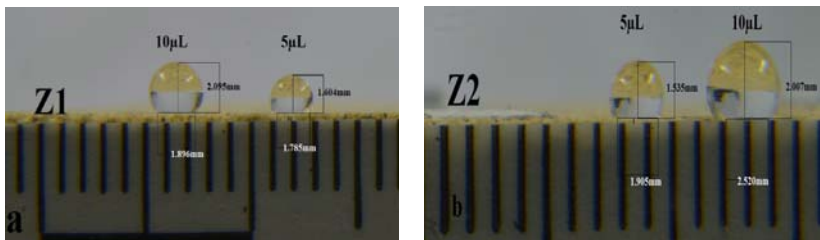


Fig. 3. Imagini analizate și prelucrate cu programul AutoCAD:
a- zona Z1 ; b- zona Z2.

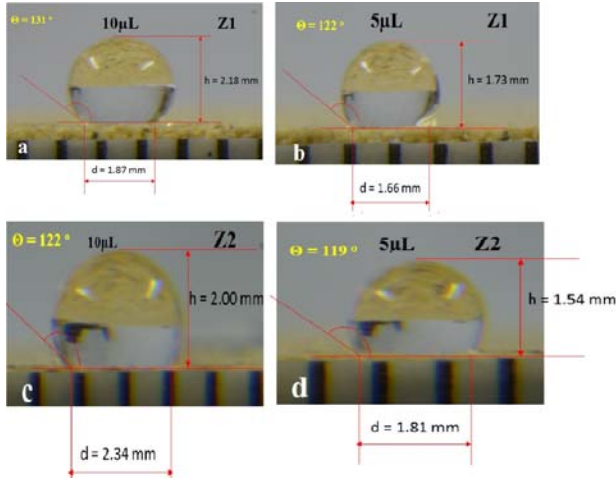


Fig. 4. Imagini analizate și prelucrate cu programul Jasc Paint Shop Pro:
a , b - zona Z1 ; c, d - zona Z2.

După obținerea imaginilor inițiale din figura 3 și figura 4, acestea au fost scalate în programele de grafică AutoCAD și Jasc Paint Shop Pro, pentru a determina cele două valori implicate în calculul unghiului de contact, conform formulei [7]:

$$\theta = 2 \arctg \frac{2h}{d},$$

în care h este înălțimea picăturii de apă în mm, d reprezintă diametrul suprafeței de contact în mm iar θ este valoarea unghiului de contact, exprimată în grade (Fig. 5).

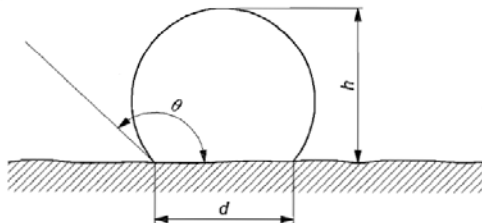


Fig. 5. Reprezentarea schematică a unghiului de contact dintre o picătură de lichid și o suprafață de material solid anorganic: h - înălțimea picăturii, în mm; d - diametrul suprafeței de contact, în mm; θ - unghiul de contact, în grade.

(* imagine preluată din standardul UNI EN 15802 / 2010)

4. Rezultate și discuții

Conform literaturii de specialitate, gradul de hidrofobie al materialelor depinde în principal de structură și de compoziția chimică. Astfel, un material cu o suprafață hidrofobă are unghiul de contact cu picătura de apă mai mare de 90° , spre deosebire de suprafața unui material hidrofil care are unghiul de contact mai mic de 90° [11,12]. Analizând valorile unghiurilor de contact, măsurate cu ajutorul celor două programe de grafică computerizată și centralizate în tabelul 1, se pot afirma următoarele:

(a) proprietățile de hidrofobizare ale celor produse chimice (S1 și S2) se confirmă integral, întrucât toate unghiurile de contact sunt mai mari de 90° ;

(b) în cazul produsului S1 și a zonei de investigație Z1, indiferent de volumul picăturii de apă, ambele programe de grafică indică valori ale unghiurilor de contact mai mari în comparație cu unghiurile de contact măsurate pe zona Z2, unde s-a utilizat produsul S2, ceea ce denotă sau anticipează o capacitate mai bună de hidrofobizare pentru produsul S1 (LTP Mattstone®);

(c) comparativ, între cele două soft-uri de grafică apar doar două diferențe sau posibile erori, cu valori de numai 3° și respectiv 6° , măsurate pe zona Z2, la ambele volume ale picăturilor de apă (5 și $10\ \mu\text{L}$); în schimb aceste diferențe/erori nu influențează sub nicio formă aspectul prezentat anterior, la punctul (a).

Tabel 1. Valorile unghiurilor de contact măsurate prin grafică asistată și calculate prin formula standardului UNI EN 15802 / 2010.

Volumul picăturilor de apă	Zona investigată	Produsul chimic utilizat	Program grafică		Diferențe
			AutoCAD	Jasc Paint Shop Pro	
5 μL	Z1	S1	122°	122°	0°
	Z2	S2	116°	119°	3°
10 μL	Z1	S1	131°	131°	0°
	Z2	S2	116°	122°	6°

5. Concluzii

Metoda de investigație prezentată în această lucrare permite o evaluare rapidă și accesibilă a gradului de hidrofobizare pe suprafețele

materialelor solide anorganice. Suplimentar, aceasta metodă de lucru permite o evaluare preliminară comparativă între două sau mai multe produse chimice de hidrofobizare, cu mențiunea testării pe același tip de material solid și în condiții similare de testare în laborator.

Diferențele sesizate între valorile măsurate și calculate pentru zona Z2, cu ajutorul ambelor programe de grafică, sunt minimale și se încadrează în limitele de toleranță (sau de eroare) cuprinse între 2.58% și 5.17%.

Deși costul minimal al acestei metode de investigație reprezintă principalul avantaj în privința optimizării resurselor pentru laboratoarele interesate de acest aspect, se recomandă ca evaluarea hidrofobizării unor suprafețe solide tratate chimic să se efectueze suplimentar și cu ajutorul unor alte metode sau tehnici de lucru, cum ar fi colorimetria CIE $L^*a^*b^*$, care furnizează și completează cu date suplimentare interacțiunea dintre produsele chimice hidrofobe și suprafețele geomaterialelor [13,14].

Mulțumiri

Mulțumim companiei Rock Star Construct Srl - București pentru suportul tehnic acordat. De asemenea, mulțumim conf. dr. Dragoș Cristian Achiței și conf. dr. Nicanor Cimpoeșu (Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” - Iași) pentru prepararea eșantioanelor.

Referințe bibliografice

- [1] D. Camuffo, **Microclimate for Cultural Heritage. Conservation, Restoration and Maintenance of Indoor and Outdoor Monuments** (Second Edition) Elsevier, San Diego, CA, pp. 158-163, 2014.
- [2] P. Brimblecombe, **Environment and Architectural Stone** – chapter in **Stone in Architecture** (Editors: Siegesmund S. and Snethlage R.) Springer-Verlag Heidelberg, Berlin, pp. 317-345, 2011.
- [3] B. Fitzner, K. Heinrichs, D. La Bouchardiere, *Weathering damage on Pharaonic sandstone monuments in Luxor-Egypt*, **Building and Environment**, **38**(9–10), 2003, pp. 1089–1103.
- [4] I. Sandu, M. Brânzilă, I.G. Sandu, **The Scientific Conservation of Stone Monuments (Conservarea științifică a monumentelor de piatră)**, “Al. I. Cuza” University Publishing, Iași, 2009, pp. 125-131.

- [5] F. Boutin, *Comparative Study of the Efficiency of Protective Treatments Applied to Stone*, **Hydrophobe III – 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents**, Aedificatio Publishers, 2001, pp. 233-244.
- [6] F.M. Helmi, Y.K. Hefni, *Using Nanocomposites in the Consolidation and Protection of Sandstone*, **International Journal of Conservation Science**, 7(1), 2016, pp. 29-40.
- [7] UNI EN 15802/2010, **Conservation of Cultural Property - Test Methods - Determination of Static Contact Angle**, 2010
- [8] C. Grasu, M. Brânzilă, G. C. Miclăuş and I. Boboş, **Sarmatian System of Foreland Basin of the Eastern Carpathians (Sarmaţianul din sistemul bazinelor de foreland ale Carpaţilor Orientali)** Technical Publishing, Bucharest, 2002, pp. 287-291.
- [9] M.M. Cazacu, A. Timofte, F. Unga, B. Albina, *Aeronet data investigation of the aerosol mixtures over Iasi area. One –year time scale overview*, **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, 153, 2015, pp. 57-64.
- [10] B. Duncan, R. Mera, D. Leatherdale, M. Taylor, R. Musgrove, **Techniques for Characterising the Wetting, Coating and Spreading of Adhesives on Surfaces**, National Physical Laboratory Report, DEPC-MPR-020, UK, 2005, pp. 1-48.
- [11] Y. Yuan, T. Randall Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*, **Surface Science Techniques**, Springer Series in Surface Sciences, 51, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp. 3-34.
- [12] J. Wu, M. Zhang, X. Wang, S. Li, W. Wen, *A Simple Approach for Local Contact Angle Determination on a Heterogeneous Surface*, **Langmuir**, 27(10), 2011, pp. 5705-5708.
- [13] V. Pelin, I. Sandu, S. Gurlui, M. Brânzilă, V. Vasilache, E. Borş, I. G. Sandu, *Preliminary Investigation of Various Old Geomaterials Treated with Hydrophobic Pellicle*, **Color Research and Application**, 41(3), 2016, pp. 317-320.
- [14] V. Pelin, I. Huţanu, E. Borş, V. Vasilache, I. Sandu, M. Brânzilă, *Impact on Surface Treatment of Hydrophobic Consolidation Terracotta Ornaments*, **Key Engineering Materials**, 660, 2015, pp. 369-376.

VULNERABILITĂȚI ÎN IDENTIFICAREA DOCUMENTELOR DE CĂLĂTORIE FALSIFICATE

Marius PĂDURARU, Ion SANDU, Daniel POTOLINĂ,
Ovidiu P. TĂNASĂ

"Alexandru Ioan Cuza" University of Iași, 22 Blvd. Carol I,
Corp G – Demisol, 700506, Iași, Romania

Abstract: *Conflictele militare din ultima perioadă, precum cele din Siria și Ucraina au determinat o actualizare a riscurilor determinate folosirea unor documente de călătorie falsificate/contrafăcute. Dacă până la apariția acestora principalul risc era cel legat de migrația ilegală, acum principal risc este legat de securitatea din interiorul statelor membre ale Uniunii Europene. Aparatura cu ajutorul căreia pot fi confecționate sau falsificate documentele de călătorie poate fi achiziționată cu fonduri reduse și permite realizarea unor documente de călătorie de o calitate apropiată de cel original. Foarte multe dintre elementele de siguranță ale documentelor sunt publice sau chiar sunt descrise pe larg în unele documente de călătorie, aspecte care nu fac decat să favorizeze fraudă documentară. Cererea pentru documente de călătorie falsificate/contrafăcute este în continuă creștere iar internetul facilitează dezvoltarea acestui fenomen deoarece reprezintă un mediu prielnic de promovare a documentelor falsificate. Deși există la nivelul Uniunii Europene un sistem de informații comun privind persoanele, bunurile, documentele de călătorie căutate, totuși persoanele care reprezintă o amenințare la adresa securității interne ale statelor membre ale Uniunii Europene reușesc să călătorească fără restricții, cel mai probabil folosind documente falsificate sau documente autentice care aparțin unei alte persoane.*

Keywords: *contrafăcut, securitate, risc, securitate.*

1. Introducere

Activitățile ilicite din domeniul fraudei documentare sunt din ce în ce mai numeroase fiind direct influențate de creșterea cererii de documente false / contrafăcute, dar și de faptul că acestea sunt strâns legate de alte forme de criminalitate transfrontalieră, inclusiv trecerea ilegală a frontierei, traficul de ființe umane, traficul de droguri, traficul de arme de foc și muniții, traficul de mașini furate. Cunoașterea dimensiunilor și caracteristicilor fraudei în documente este importantă pentru autoritățile responsabile cu controlul la frontieră, pentru cercetătorii care studiază și dezvoltă elementele de siguranță ale documentelor de călătorie, dar este foarte importantă pentru securitatea internă a țărilor Uniunii Europene.

Înscrisurile moderne conțin în structura lor elemente de siguranță, coduri de bare pentru identificare și monitorizare, cipuri cu date biometrice și altele, unele dintre ele foarte greu de reprodus. Cu toate acestea, mai ales bancnotele de valoare sunt des ținta unor activități ilicite de falsificare, contrafacere și trafic [1].

Documente de călătorie emise de țările europene sunt dintre cele mai falsificate/ contrafăcute documente, deoarece obținerea unui astfel de document oferă titularului posibilitatea de a călători liber în statele membre ale UE și/sau statele Schengen.

Conform Frontex (Agenția Europeană pentru Gestionarea Cooperării Operative la Frontierele Externe ale statelor membre ale Uniunii Europene), polițiștii de frontieră din statele membre ale U.E au, în medie, doar 12 secunde pentru a decide dacă călătorul aflat în fața lor este unul și același cu persoana din documente sau nu, sau pentru a evalua dacă documentele lor sunt originale. Acele 12 secunde pot reprezenta, de asemenea, singurul moment când o victimă a traficului de ființe umane vine în contact cu autoritățile de aplicare a legii [2]. Odată cu creșterea numărului de persoane care tranzitează frontierele UE, tendința este ca acest timp mediu de 12 secunde să scada.

Conflictele militare recente apărute în Ucraina și Siria au provocat creșterea numărului de persoane de naționalitate siriană și ucraineană implicate în fraudă documentară, deoarece mulți oameni părăsesc zona afectată de conflict și doresc să meargă în țările dezvoltate din Uniunea Europeană, folosind atât documente falsificate/contrafăcute cat si documente originale furate în alb.

Analizele din acest domeniu tind să se concentreze mai ales asupra metodelor de falsificare a documentelor, neavându-se în vedere o evaluare a vulnerabilităților legate de capacitățile (mijloacele) folosite la verificarea documentelor de călătorie (umane și tehnologice). Cu toate acestea, chiar dacă unele vulnerabilități sunt de natură tehnică, altele sunt mai mult legate de integrarea și asimilarea noilor tehnologii în procesul de gestionare a frontierelor [3].

Pentru prevenirea fraudei în documente, documentele de călătorie eliberate de către statele membre ale Uniunii Europene precum și de către majoritatea țărilor lumii sunt confecționate, ținându-se cont de cerințele UE și recomandările Organizației Aviației Civile Internaționale (OACI). De asemenea, acestea ar trebui să respecte cerințele standardului ISO / IEC 7810: 1995 - ID-3 pentru cărțile de identitate și cerințele definite în documentul Doc 9303 al Organizației Aviației Civile Internaționale (OACI), precum și în Regulamentul (CE) nr 2252/2004 din 13 decembrie 2004

privind standardele pentru elementele de securitate și elementele biometrice integrate în pașapoarte și în documente de călătorie emise de statele membre.

2. Dimensiunea fenomenului

În anul 2015 au fost descoperite 8373 de persoane care au încercat să folosească documente de călătorie falsificate/contrafăcute pentru a intra sau a ieși din statele Uniunii Europene. Dintre acestea cei mai mulți au fost cetățeni ucrainieni (1.186), marocani (867) și sirieni (745). Se poate observa faptul că majoritatea persoanelor implicate în fraudă documentară provin mai ales în care sunt conflicte militar, precum Ucraina și Siria.

Conflictul miitar din Siria a determinat apariția unui val foarte mare de migrație a cetățenilor sirieni către Uniunea Europeană, identitatea persoanelor care sosesc în acest mod în U.E fiind serios pusă sub semnul întrebării. Odată cu procesul de înregistrare a migranților originari din Siria au fost descoperite mai multe documente de călătorie falsificate. Acest aspect este foarte important deoarece este foarte importantă siguranța cetățenilor din Uniunea Europeană, fraudă documentară nu reprezintă în acest caz un risc doar pentru migrația ilegală ci mai ales poate reprezenta un risc pentru securitatea statelor membre U.E.

Cu toate că nivelul de securitate al documentelor de călătorie siriene este inferior celor din Uniunea Europeană, falsurile descoperite în timpul procesului de înregistrare sunt de calitate diferită, chiar dacă cele mai multe dintre aceste documente ar putea fi detectate în timpul verificărilor corespunzătoare a documentelor. În ceea ce privesc pașapoartele siriene, deși nivelul de protecție a acestor documente este relativ scăzut în comparație cu pașapoartele UE, cea mai mare problemă constă în securitatea a procesului de emitere. Organizațiile criminale au acces la un număr mare de pașapoarte siriene furate în alb pe care le personalizează cu datele de identificare ale unor persoane care pot deveni un pericol pentru securitate. Acest lucru le permite să producă pașapoarte cu aspect original, care pot fi cu greu descoperite chiar și de către persoane cu experiență în verificarea documentelor.

Potrivit statisticilor in anul 2015 au fost descoperite aproximativ 9688 de documente de calatorie falsificate/contrafăcute la punctele de trecere a frontierei de la intrarea in spatiul Schengen/ UE, inregistrandu-se o scadere de aproximativ 10% fata de anul 2014.

În ceea ce privește locul descoperii acestora, cele mai multe cazuri au fost identificate la frontiera aeriana (5333 cazuri reprezentand 55%) urmata apoi de frontiera terestra (2671 cazuri reprezentand 28%) si de cea maritima (371 cazuri reprezentand 7%).

Din punct de vedere al tipului de documente implicate în fraudă documentare au fost *descoperite 4068 de paspoarte, 1934 vise, 1384 permise de sedere, 1207 carti de identitate, 903 stampile de trafic si 192 de alte documente* [4].

Falsificarea documentelor de călătorie este o parte integrantă parte a crimei organizate, ce favorizează traficul internațional cu droguri, arme și alte bunuri, migrația ilegală, traficul de ființe umane, terorismul, fraudă, spălare de bani. Aceste componente ale crimei organizate reprezintă o amenințare serioasă pentru securitatea internă a UE, în timp ce efectele dăunătoare aduse economiei, pot ajunge la sute de miliarde de euro. Prin urmare, verificarea rapidă a documentelor de călătorie continuă să rămână o problemă foarte importantă pentru autoritățile cu atribuții în acest domeniu [5].

3. Vulnerabilități în descoperirea documentelor falsificate

Analizele de risc realizate de către autoritățile competente în verificarea autenticității documentelor de călătorie se axează pe metodele de falsificare a documentelor și mai puțin pe vulnerabilitățile care pot apărea în rândul personalului desemnat să verifice documentele de călătorie, precum și pe tehnica de verificare folosită raportată la dezvoltarea elementelor de siguranță din documente.

Cu toate acestea, continua dezvoltarea și actualizare a elementelor de siguranță structurale, optice și electronice determină provocări semnificative persoanelor responsabile cu verificarea acestor documente la frontieră.

Rezultatul unui exercițiu efectuat de către Frontex a arătat că performanța unor echipamente tehnice folosite la verificarea documentelor prezintă un grad de variabilitate, indecizie și incoerență, astfel că unele documente false au fost incorect acceptate ca fiind autentice.

Pe de altă parte, performanța agenților de control la frontieră de asemenea, este variabilă și subiectivă. Cu toate ca unii experți în verificarea documentelor recunosc ușor documentele falsificate, timpul scurt disponibil pentru verificarea din prima linie afectează în mod negativ capacitatea personalului de a descoperi falsul [3].

În zilele noastre prețul aparaturii și sistemelor digitale (software, imprimante, camera digitale) sunt într-o continuă scădere, ceea ce le face mult mai ușor accesibile și disponibile. Astfel, sunt create condițiile necesare achiziționării aparaturii necesare și ulterior confecționării documentelor falsificate folosind fonduri reduse. Fără a avea cunoștințe aprofundate în domeniul elementelor de siguranță din documentele de călătorie, falsificatorul poate înlocui fotografia dintr-un document sau poate

modifica datele personale din acel document astfel încât diferențele față de original să fie foarte mici [6].

Este necesar ca documentele de călătorie emise de statele membre ale U.E să îndeplinească criteriile cele mai riguroase în ceea ce privește prevenirea falsificării, iar confecționarea unor astfel de documente precum și elementele lor de siguranță ar trebui să permit identificarea cu ușurință a tentativelor de falsificare [7].

4. Exemple de metode de falsificare

Printre cele mai utilizate metode pentru falsificarea documentelor de călătorie se numără *ștergerea unor înscrisuri* din documente folosind substanțe chimice pentru înlăturare, astfel încât structura hârtiei să nu fie afectată. De exemplu în figura 1, prin vizualizarea în lumină Infra-red pot fi cu ușurință evidențiate înscrisurile inițiale deoarece la aceeași lungime de undă reacția cernelei este diferită [8].

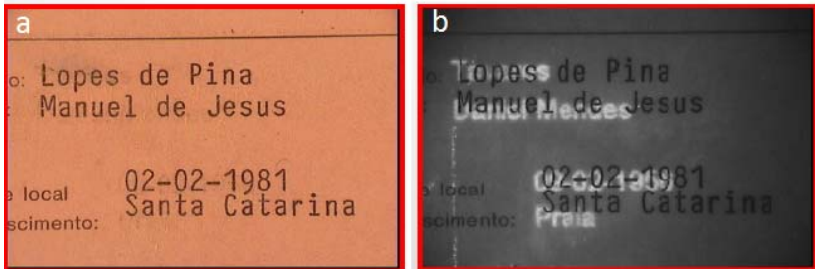


Fig. 1. Permis de conducere Capul Verde - vizualizare în lumină albă normală (a) și lumină Infra-red (b) – evidențiază înscrisurile modificate

O altă metodă de falsificare des întâlnită în ultima perioadă este reprezentată de *dezlipirea foliei de tip TKO care asigură fila informatizată urmată înlocuirea fotografiei, astfel încât peste fotografia integrată inițial a fost inserată o nouă fotografie* (Fig. 2).

Sunt întâlnite uneori și cazuri de documente de călătorie contrafăcute, care pot fi identificate cu ușurință cu ajutorul caracteristicilor unor elemente de siguranță. După verificarea filigranului folosind lumina transmisă este necesară folosirea și a luminei Ultra Violete (Fig. 3). Un filigran autentic nu trebuie să fie vizibil la UV, în schimb un filigran simulat/contrafacut, de cele mai multe ori este vizibil la U.V [9, 10].



Fig. 2. Pașaport China, vizualizare în lumină albă normală - Falsificatorul a dezlipit folia de tip TKO care asigură fila informatizată, și a inserat o nouă fotografie peste cea originală.

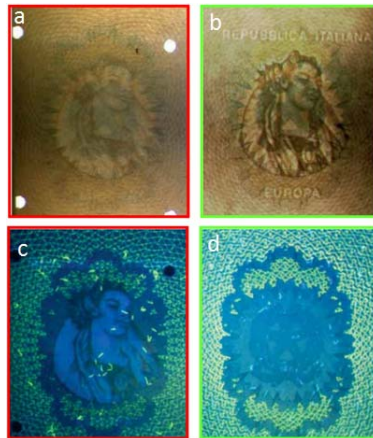


Fig. 3. Pașaport Italia, vizualizare în lumină transmisă a și b, respectiv în lumină U.V. c și d – Exemplu de filigran contrafăcut a și c - reacționează la UV, pe când un filigran original nu trebuie să reacționeze

Este necesară acordarea atenției corespunzătoare fenomenului de fraudă în documente, deoarece se înregistrează o cerere din ce în ce mai mare de documente de călătorie falsificate și de cele mai multe ori veniturile obținute din această activitate sunt redirectionate către alte ramuri ale criminalității transnationale organizate.

Bibliografie

- [1] Sandu, V. Cotiuga, **Cercetarea criminalistică a bunurilor de patrimoniu și a documentelor falsificate**, Ed. AIT Laboratory, Bucuresti (ISBN 978-606-8363-09-7), 2011, pp. 8-35;
- [2] J. Fergusson, **Twelve Seconds to Decide**, ISBN 978-92-95033-92-4, Frontex Information and Transparency Team, 2014, p. 15, http://frontex.europa.eu/assets/Publications/General/12_seconds_to_decide.pdf, [accesat la 10 aprilie 2016].
- [3] Frontex Research and Development Unit, **Document Challenge II. Testing human and machine performance in detecting and classifying genuine and false travel documents**, 2014, pag. 3.
- [4] http://frontex.europa.eu/assets/Publications/Research/Document_Challenge_II.pdf, [accesat la 10 aprilie 2016].
- [5] Frontex Report, (2016), '**Annual Risk Analysis 2016**', ISBN 978-92-95205-47-5, pp. 69-71.
- [6] http://frontex.europa.eu/assets/Publications/Risk_Analysis/Annual_Risk_Analysis_2016.pdf, [accesat la 10 aprilie 2016].
- [7] S. Greičius, G. Janušas, R. Vasiliauskas, K. Pilkauskas, *Authenticity analysis of personal identity documents by the methods of holographic interferometry. Part II*, ISSN 1392 – 1207, **Mechanika**, **20**(3), 2014. Pp. 344-351.
- [8] J. Picarda, C. Vielhauerb, N. Thorwirtha, *Towards Fraud-Proof ID documents using multiple data hiding technologies and biometrics, Security, Steganography, and Watermarking of Multimedia Contents VI*, 2004.
- [9] F. Mateaș, *Documentary fraud as seen by the documentary fraud bureau of the direction de la police aux frontieres Part II*, **AGORA International Journal of Juridical Sciences**, **1**, 2015, pp. 39-48.
- [10] H. Esteves, *Introduction to fraudulent methods used in travel, identity and visa documents*, **ICAO Regional Seminar on MRTDS, Biometrics and border security**, 2013, http://www.icao.int/meetings/mrtd-zimbabwe2012/documents/2-11-estesves_portugal-forensic.pdf, [accesat la 01 aprilie 2016].
- [11] CNPI, *A Good Practice Guide on Pre-Employment Screening Document Verification*, 2007,
- [12] http://www.cpmi.gov.uk/documents/publications/2007/2007044gpg_document_verification_guidance.pdf?epslanguage=en-gb, [accesat la 01 martie 2016].
- [13] D. Potolincă, *Cercetarea ilicitului din pașapoartele României model 2001*, **Revista Romana de Criminalistica**, **7**(5/101), 2015, pp. 2088-2092.

TEHNICI DE DETECTARE A EXPLOZIVILOR

Ovidiu P. TĂNASĂ, Ion SANDU,
Marius PĂDURARU, Daniel POTOLINĂ

”Alexandru Ioan Cuza” University of Iași, 22 Blvd. Carol I,
Corp G – Demisol, 700506, Iași, Romania

Abstract

Detectarea explozivilor și a compușilor înrudiți cu aceștia a devenit o prioritate în ultimii ani pentru agențiile și instituțiile implicate în domeniul securității și al combaterii terorismului. Cercetarea în acest domeniu a cunoscut o creștere uriașă atât prin dezvoltarea unor tehnici de detecție noi, inovatoare, cât și prin îmbunătățirea tehnicilor existente. Domeniul securității aeronautice este cel mai cunoscut. Fiecare pasager precum și fiecare bagaj transportat este verificat înainte de a fi îmbarcat la bordul unei aeronave. Cea mai mare provocare în procesul scanării o rămân materialele care deși nu prezintă un pericol, au caracteristici similare cu cele care reprezintă o amenințare reală, ceea ce duce la rezultate pozitive false sau alarme false. Acest review își propune să prezinte principalele progrese în domeniul tehnicilor de detectare a explozivilor, fără a se limita la un domeniu de cercetare sau tip de explozibil specific.

Keywords: securitate, detectare explozibil, spectroscopie MSI, IR

1. Introducere

Este cunoscut faptul că organizațiile criminale și rețelele teroriste evoluează rapid și profită la maximum de inovațiile tehnologice. S-au realizat progrese substanțiale, iar statele membre UE au subliniat în special necesitatea acțiunilor de îmbunătățire a schimbului de informații și a schimbului de bune practici, pentru a elabora standarde și proceduri armonizate și a sprijini cercetarea științifică și formarea legate de explozivi. O realizare esențială a planului de acțiune a fost adoptarea Regulamentului (UE) nr. 98/2013 privind comercializarea și utilizarea precursorilor de explozivi. Regulamentul, care a intrat în vigoare la 2 septembrie 2014, poate preveni actele teroriste prin suprimarea accesului la ingredientele necesare pentru fabricarea de bombe, precum și prin înlesnirea unor anchete de poliție timpurii privind tranzacțiile suspecte și alte incidente.

În contextul actual privind securitatea, cercetarea și marile companii din domeniul securității sunt sprijinite pentru a dezvolta aparaturi performante care să permită identificarea cu ușurință a unor astfel de amenințări. Deși aviația civilă deține standarde specifice pentru tehnologiile și procesele de detectare, din nefericire nu putem vorbi de același lucru în alte domenii publice (evenimente sportive, alte moduri de transport și infrastructură critică). Sunt necesare eforturi suplimentare atât în ceea ce privește utilizarea tehnologiei de detecție, cât și privind uniformizarea utilizării acesteia.

Materialele explozibile se clasifică din punct de vedere al efectului pe care îl pot avea asupra mediului. Explozivii primari sunt explozivi pe bază de nitroglicerină sau nitroglicol (cu conținut de peste 6%), pentrită (PENT), hexogen (RDX), octogen, și amestecuri ale acestora, explozivi plastici, elastici și fitile detonante [9]. Ei sunt utilizați numai în stare pură sau în amestec cu alte substanțe pentru fabricarea mijloacelor de amorsare (capse de aprindere și capse detonante), precum și pentru declanșarea unei forme de descompunere a explozivilor ca detonație, explozie, deflagrație, ardere. În această categorie mai sunt incluși fulminații de mercur, de argint, de cadmiu și de cupru, azida de plumb, precum și nitruirile de mercur și argint.

Explozivii de putere medie sunt reprezentați de trotil (trinitrotoluenul-TNT), tetrilul și ceilalți explozivi nitroaromatici, precum și cei pe bază de azotat de amoniu NH_4NO_3 (Amatol și Torpex), cu mai puțin de 6% nitroglicerină sau nitroglicol, explozivi pe bază de clorați și perclorați, gelurile explozive, amestecurile explozive simple de tip AMAL, emulsiile explozive și dinamita. Acești explozivi se caracterizează printr-o sensibilitate mică la impulsuri mecanice, termice sau acustice, dar printr-o mare sensibilitate la activarea unei detonante. Datorită proprietăților termooexplozive, aceștia sunt întrebuințați la fabricarea capselor detonante, a fitilelor detonante sau a detonatorilor.

Explozivii de putere mică, denumiți și explozivi neomogeni, includ amestecurile simple de tip nitramon (AM-1) și nitromonit, pulberile negre cu fum, amestecurile explozive cu peste 30% materii inhibatoare (clorură de sodiu, clorură de amoniu), explozivii antigrizutoși, capsule detonante de orice tip, relele întârziatoare și sistemele de inițiere neelectrică.

Explozivii slabi sunt pulberile coloidale fără fum, pe bază de nitroceluloză, de nitroglicerină și amestecuri de nitroglicerină cu nitroglicoli, amestecurile incendiare, pulberile eterogene. Explozivii slabi sunt explozivi a căror formă de transformare explozivă este deflagrația declanșată prin intermediul unui impuls de natură termică (flacără, scânteie).

1. Spectrometria de mobilitate ionică (SMI)

Spectrometria de mobilitate ionică (SMI) a fost dezvoltată în anii 1950-1960 de Earl W. McDaniel din cadrul Institutului de Tehnologie din Georgia și există în multe forme diferite astăzi [1,2]. În instrumentul SMI, procedura experimentală este următoarea: ionii primari sunt produși într-un gaz purtător de către o sursă de ionizare (uzual o sursă de radiație beta cu ^{63}Ni); acești ioni primari încep o secvență de reacții ion-moleculă care generează în final ionii-produs (Figura 1). Ionii formați în regiunea de reacție sunt apoi introduși în regiunea de drift, unde sunt deplasați de un câmp electric printr-un gaz neutru de drift (cel mai uzual azot sau aer la presiune atmosferică), ajungând în final la detector. Pot fi studiați atât ionii pozitivi, cât și ionii negativi. Timpii de tranzit prin regiunea de drift sunt înregistrați, fiind de ordinul milisecundelor sau zecilor de milisecunde. Timpul de sosire al unui pic de curent măsoară evident viteza de drift (zbor) sau mobilitatea ionilor din acest pic.

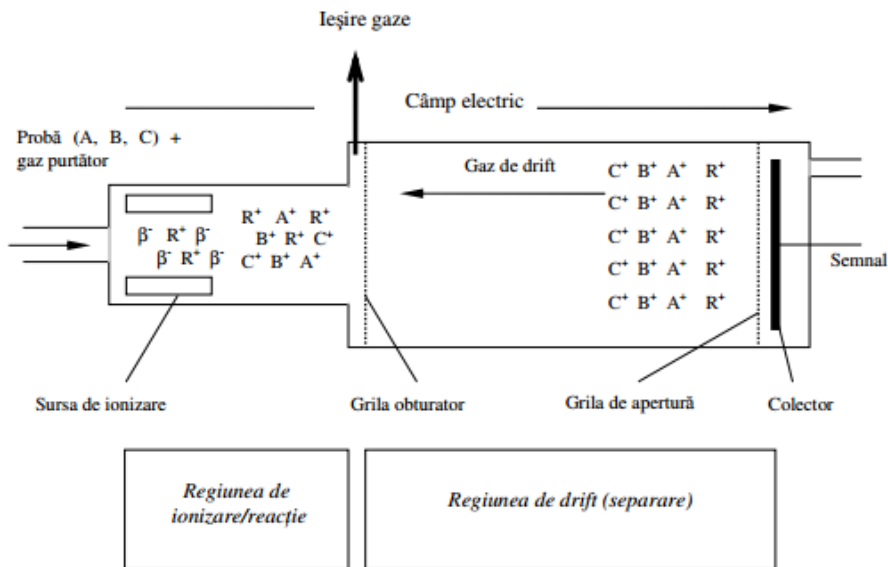


Figura 1. Schema celulei unui spectrometru de mobilitate ionică [4]

Spectrometria de mobilitate ionică reprezintă o tehnică de vârf, confirmată de practică, destinată detecției și identificării substanțelor periculoase la concentrații foarte reduse. Prin sensibilitatea lor ridicată față

de compușii cu electronegativitate ridicată (cazul explozivilor) sau cu afinitate mare față de protoni (cazul agenților chimici de luptă), prin timpul de răspuns foarte rapid și prin faptul că se pretează la miniaturizare, analizorii bazați pe mobilitate ionică sunt ideali pentru detectarea ultra-urmelor de substanțe chimice toxice sau explozive. Tehnica a fost inițial folosită doar pentru detectarea vaporilor, dar a fost de atunci adaptată pentru utilizarea pe probe lichide [3].

Cu toate avantajele sale, există câteva dezavantaje majore pentru SMI, care limitează cererile de detecție la distanță. Cel mai mare dezavantaj al SMI este că proba trebuie să fie recoltată și adusă la un dispozitiv SMI pentru testare, ceea ce ar putea duce la pierderea de vieți și/sau echipamente costisitoare în cazul în care proba reprezintă un pericol.

2. Spectroscopia IR

Spectroscopia în infraroșu implică utilizarea luminii din regiunea în infraroșu (10^{-3} - 10^{-6}) a spectrului electromagnetic pentru determinarea compoziției chimice a unei probe. Utilizarea luminii IR ca un instrument de detectare chimică a fost recunoscută în 1859 de către Gustav Kirchhoff și Robert Bunsen, care au descoperit că diferite substanțe au spectre unice de absorbție și emisie [5]. Lumina infraroșie este absorbită de molecule, ceea ce determină vibrația, respective rotirea acestora, făcând astfel posibilă identificarea moleculei prin analiza spectrală a luminii infraroșii transmise prin probă. Deoarece fiecare moleculă are moduri de vibrație unice, compararea variației luminii cu o referință poate duce la determinarea compoziției chimice [6]. Spectroscopia IR este rapidă și eficientă, permite detectarea compușilor în mai puțin de o secundă și este capabilă să reproducă spectre din probe cântărind câteva grame. Tehnica nu se bazează pe o anumită stare a materialului de analiză, fiind capabilă să determine substanțe chimice aflate în stare lichidă, solidă și gazoasă, fără distrugerea probelor.

3. Domeniul undelor milimetrice (Spectroscopia Terahertz)

În ultimii ani dezvoltarea de tehnologii în domeniul THz nu numai că a deschis o nouă fereastră de observare dar acestea tind să devină instrumente etalon în domeniul identificării unor substanțe complexe. De aici este clar drumul către utilizarea unor astfel de sisteme în domeniul securității, pentru depistarea unor substanțe periculoase (explozivi, droguri, bio), medicamente falsificate, imagistica unor obiecte/substanțe periculoase ascunse etc.

Radiația THz acoperă o zonă din spectrul electromagnetic puțin investigată până acum, între microunde și infraroșu (0.1-10 THz). Spectroscopia de terahertzi demonstrează caracterul vibrațional și rotațional al moleculelor [7,8]. Datorita acestor proprietăți structura moleculară a unei substanțe poate fi determinată din radiația de THz absorbită sau emisă. Având un astfel de spectru (absorbție sau emisie) putem identifica o substanță complexă. Cu cât vom avea o bază de date mai mare cu spectre în domeniul THz, cu atât mai multe substanțe complexe vor putea fi identificate. În același timp, fotonii radiației THz având o energie scăzută, radiația nu este periculoasă pentru ființele vii (nu este o radiație ionizantă).

Fiind o radiație de bandă largă, Radiația THz este supusă fenomenelor de dispersie, difracție și divergență, făcând astfel destul de dificilă manevrarea unui astfel de fascicul. Cu toate acestea este posibil cuplajul cuasi – optic folosind lentile, deoarece unii dielectrici sunt transparenți la radiațiile THz. Pe de altă parte, din punct de vedere al difracției radiația THz are un comportament specific microundelor și prin urmare, necesită existența unor sisteme optice mari pentru a controla propagarea în spațiu.

Concluzii

În contextual actual de securitate globală nenumărate organisme pun accent pe cercetarea și dezvoltarea unor tehnici de identificare în timp real a explozivilor și a substanțelor explozive, în special a dispozitivelor explozive improvizate (IED). Tehnicile enumerate mai sus sunt doar o parte din cele aflate în continuă dezvoltare, precum razele X, folosite cu precădere în aeroporturi. Tehnicile care permit identificarea și analiza compușilor de la distanță (standoff explosives detection techniques) sunt cele favorite întrucât se evită contactul cu proba. Cu toate acestea, nu există o soluție tehnică fiabilă până în prezent pentru distanțe mai mari de câțiva metri.

O atenție deosebită trebuie îndreptată asupra dispozitivelor explozive confecționate cu substanțe ce se găsesc la liber pe piață. Este și cazul atentatelor din Paris din 2015 și Bruxelles 2016, în care atentatorii au folosit peroxid de acetonă. Peroxidul de acetonă este un peroxid organic și un exploziv primar ridicat. Acesta este produs prin oxidarea acetonei pentru a se obține un amestec de monomer liniar și forme ciclice dimer, trimer și tetramer. Trimerul este cunoscut sub numele de triperoxid triaceton (TATP) sau peroxid de acetonă tri - ciclic (TCAP). Peroxidul de acetonă poate fi fabricat acasă, din acetonă folosită pentru îndepărtarea lacului de unghii, și soluție pentru decolorarea părului. Atacatorii preferă aceste substanțe

pentru că nu conțin nitrogen și pot trece, astfel, prin dispozitivele de securitate care detectează explozibilii.

Bibliografie

- [1] D. A. Kanu, P. Dwivedi, M. Tam, et al. *Ion mobility mass spectrometry*. **Journal of Mass Spectrometry**, 43, 2008, pp. 1–22.
- [2] G. A. Eiceman, Z. Karpas, H. H. Hill Jr., *Ion Mobility Spectrometry*. 3rd Revise. CRC PRESS INC, 2013. isbn: 9781439859971.
- [3] H. Borsdorf, T. Mayer, M. Zarejousheghani, et al., *Recent Developments in Ion Mobility Spectrometry*, **Journal of Applied Spectroscopy**, 46(6), 2011, pp. 472–521.
- [4] Bocoș-Bințișan, V, **Tehnici moderne în analiza de ultraurme, cu impact în igiena industrială, protecția mediului și aplicații de securitate**, Editura Presa Universitară Clujeană, Cluj-Napoca, 2004.
- [5] P. Prevost, B. Stewart, G. Kirchhoff, **The Laws of Radiation and Absorption: Memoirs by Prevost, Stewart, Kirchhoff, and Bunsen**. 1902. isbn: 9781179164106
- [6] B. H. Stuart, **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. 2004, p. 244.
- [7] D. S. Moore. *Recent Advances in Trace Explosives Detection Instrumentation*. **Sensing and Imaging Int. Journal**. 8(1), 2007, pp. 9–38.
- [8] A. I. McIntosh, B. Yang, S. M. Goldup, et al. *Terahertz spectroscopy: a powerful new tool for the chemical sciences?* **Chemical Society Reviews** 41(6), 2012, pp. 2072–82
- [9] R. Matyas, J. Selesovsky and T. Musil, *Sensitivity to friction for primary explosives*, **Journal of Hazardous Materials**, 213-214, 2021, pp. 236-241.