

**INVESTIGAREA EXPERIMENTALĂ A
PĂTRUNDERII UNOR PRODUSE DE
CONSOLIDARE ÎN LEMN
PARTEA a 2-a: SPECTROSCOPIE FTIR****AN INVESTIGATION OF CONSOLIDANTS
PENETRATION IN WOOD
PART 2: FTIR SPECTROSCOPY****Maria Cristina TIMAR**Prof. dr. chim. – TRANSILVANIA University in Braşov – Faculty of Wood Engineering
Adresa/Address: B-dul Eroilor nr. 29, 500036 Braşov, România
E-mail: cristinatimar@unitbv.ro**Ana-Adriana TUDUCE TRĂISTARU**PhD Student – TRANSILVANIA University in Braşov – Faculty of Wood Engineering
Adresa/Address: B-dul Eroilor nr. 29, 500036 Braşov, România
E-mail: adrianatuduce@gmail.com**Silvia PAŢACHIA**Prof.dr.chim. – TRANSILVANIA University in Braşov – Faculty of Product Design and Environment
Adresa/Address: B-dul Eroilor nr. 29, 500036 Braşov, România
E-mail: st.patachia@unitbv.ro**Cătălin CROITORU**Dr. chim. – TRANSILVANIA University in Braşov – Faculty of Product Design and Environment
Adresa/Address: B-dul Eroilor nr. 29, 500036 Braşov, România
E-mail: c.croitoru@unitbv.ro**Rezumat:**

În aceasta lucrare a fost utilizată spectroscopia FTIR pentru a studia pătrunderea în lemn a unor produse de consolidare frecvent folosite în conservarea lemnului vechi, utilizând în acest scop epruvete test realizate din lemn sănătos de molid (*Picea abies*). Micro-secţiuni subţiri (30-60 µm) din lemn martor netratat și lemn tratat au fost investigate prin reflexie utilizând un sistem ATR. Produsele de consolidare studiate au fost Paraloid B72, ceară de albine, un amestec de ceară de albine cu ulei de in și două tipuri de parafine. Aceste produse au prezentat spectre FTIR cu benzi caracteristice comune și specifice, care au permis decelarea prezenței acestora în lemnul tratat fără impedimente legate de culoarea și transparența acestora sau procentul de umplere a lumenelor celulare. Tratarea lemnului cu aceste produse s-a reflectat în spectre FTIR modificate prin apariția sau intensificarea unor benzi caracteristice și modificarea raportului ariilor unor benzi caracteristice de absorbție, ceea ce a permis o evaluare calitativă și semi-cantitativă a prezenței, adâncimii de pătrundere și distribuției acestor produse de consolidare în lemn, demonstrând că metoda adoptată este utilă pentru cercetări viitoare în acest domeniu.

Cuvinte cheie: FTIR, produse de consolidare, lemn, benzi caracteristice de absorbție, indice al retenției de consolidant.

INTRODUCERE

Este binecunoscut faptul că tratamentul de consolidare prin impregnare a lemnului degradat și fragilizat este o operație esențială în conservarea

Abstract:

FTIR spectroscopy was used in this work for studying the penetration of some consolidants frequently used in old wood conservation into test pieces of sound spruce wood (*Picea abies*) wood. Thin microsections (30-60 µm) of control and treated wood were analysed in reflectance mode using an ATR system. The consolidation products investigated were Paraloid B72, bee wax, a mixture of bee wax / linseed oil and two types of paraffins. These products presented FTIR spectra with characteristic common and specific bands, allowing their identification in the treated wood with no impediments coming from their colour, transparency or the percent of cell lumina filling. The treatment of wood with these products brought about alterations of the spectra aspect by the appearance or intensification of some characteristic bands and the modification of the ratio between the areas of some characteristic absorption bands so that a qualitative and semi-quantitative evaluation of the presence and penetration depth and distribution of these consolidation products in wood was possible, proving the adopted method as valuable and useful for further research in this field.

Key words: FTIR, consolidants, wood, characteristic absorption bands, index of consolidant retention.

INTRODUCTION

The fact that consolidation of the degraded and frail wood by impregnation is one of the most important operations of active conservation of wooden cultural heritage is well acknowledged

activă a obiectelor din lemn cu valoare culturală. Acest tip de tratament se poate realiza prin diferite tehnici și cu diferite materiale de consolidare naturale și sintetice (Wang și Schniewind 1985, Unger și Unger 1994, Unger ș.a 2001, Timar 2003, Sandu 2008). În prezent, se întreprind o serie de cercetări pentru a înțelege mai bine, a controla și evalua aceste tipuri de tratamente (Chadefaux ș.a 2008, Crisci ș.a 2010).

Eficiența unui tratament de consolidare cu un anume polimer (cu proprietăți fizice și mecanice și cu rezistență la îmbătrânire corespunzătoare) depinde în ultimă instanță de cantitatea de consolidant rămasă în materialul/obiectul de consolidat (retenția de consolidant), adâncimea de pătrundere și uniformitatea distribuției acestuia, aspecte care pot fi cumulate sub termenul de grad de impregnare (Timar ș.a 2010).

Cercetările prezentate în această lucrare au vizat testarea unor posibilități practice de caracterizare a gradului de impregnare atins în tratamente de consolidare cu soluții de polimeri și ceruri utilizând metode de investigare relativ simple și accesibile. Această abordare a luat în considerare atât o estimare cantitativă globală bazată pe retenția de consolidant cât și o investigare calitativă a adâncimii de penetrare și a distribuției consolidantului în lemn prin tehnici microscopice și de spectroscopie (FTIR). Au fost încercate și unele estimări semi-cantitative ale gradului relativ de impregnare la adâncimi diferite pe direcție longitudinală prin prelucrarea cu metode specifice ale micrograțiilor și spectrelor FTIR.

Prima parte a prezentei cercetări (Timar ș.a 2010) a prezentat metodologia generală și s-a axat pe investigarea microscopică a pătrunderii consolidanților în lemn. Examinarea microscopică în lumină vizibilă, fără o pregătire specială a probelor microscopice, a evidențiat prezența și distribuția consolidanților în lemn. Zonele penetrate de consolidant s-au evidențiat ca zone cu lumene pline (în cazul cerurilor utilizate ca topituri sau amestecuri concentrate) sau ca zone puternic reflectorizante (în cazul Paraloidului B72, folosit sub formă de soluții diluate de 5-10% în toluen sau amestec de etanol-acetonă). Dacă identificarea zonelor consolidate în care lumenele au fost parțial sau total umplute poate fi considerată ca facilă, situația este diferită în cazul consolidanților care nu realizează o umplere a lumenului ci doar o depunere în strat subțire, identificarea acestora fiind mai dificilă. Mai mult, identificarea microscopică a zonelor penetrate de consolidanți a fost îngreunată de faptul că aceștia au fost transparenți sau translucizi și slab colorați sau fără culoare. Caracterul puternic reflectorizant al polimerului solid Paraloid B72 în stare solidă a fost practic singura caracteristică utilizată la identificarea prezenței și penetrării acestui produs, dar aceasta este o caracteristică mult prea relativă pentru a putea fi considerată o metodă relevantă și practică de evaluare a gradului de penetrare al consolidanților de acest tip în lemn.

worldwide. Different types of natural and synthetic consolidation products and different consolidation techniques are involved (Wang and Schniewind 1985, Unger and Unger 1994, Unger *et al.* 2001, Timar 2003, Sandu 2008). Currently, more research is being conducted to better understand, control and evaluate this type of treatments (Crisci *et al.* 2010, Chadefaux *et al.* 2008).

For a given consolidating polymer (with adequate physical and mechanical properties and aging resistance) the effectiveness of a consolidation process depends ultimately on the amount of solid consolidant remaining into the material/object to consolidate (consolidant retention), the penetration depth and the uniformity of distribution, aspects that could be cumulated under the term of impregnation level (Timar *et al.* 2010).

The purpose of the work presented in this paper was to look at some practical possibilities of characterising the impregnation level achieved in some consolidation treatments with solutions of polymers and waxes employing relatively simple and ready available investigation methods. This approach considered both a quantitative global estimation based on the consolidant retention and qualitative microscopic and spectroscopic (FTIR) investigations of the penetration depth and distribution of the consolidating material into wood. Some semi-quantitative estimations of the relative impregnation level at different impregnation depths on the longitudinal direction based on microscopic images or FTIR data processing with some specific methods were also given a try.

The first part of this paper (Timar *et al.* 2010) presented the general methodology and focused on the microscopic investigation of consolidants penetration in wood. Microscopic examination in visible light, without any special preparation of the microscopic samples, revealed the presence and distribution of the solid consolidants in wood. The consolidant penetrated zones were observed as areas with filled lumina (waxes - used as melts or concentrated mixtures) or highly reflecting spots (Paraloid B72 - used as diluted solutions of 5-10% in toluene or ethanol-acetone mixture). If the identification of the consolidated areas with totally or quasi-totally filled lumina could be considered as quite easy and relevant, the situation was different and much more relative for the areas where the consolidant does not fill the lumina but only makes a thin layer. Furthermore, the fact that the solid consolidants were transparent or translucent and totally or nearly colourless made this identification more difficult. The highly light reflective character of the solid Paraloid B72 polymer, was actually the only way of identifying the presence and penetration of this product, which was really much too relative for a practical relevant method of consolidants penetration evaluation.

În acest sens, s-a considerat necesară o metodă de investigare mai precisă, mai sensibilă și specifică pentru a determina obiectiv prezența unui anumit produs de consolidare în proba analizată. S-a optat pentru o metodă de identificare bazată pe caracteristici ale structurii chimice ale produselor investigate care să valideze observațiile obținute prin tehnicile microscopice. Spectroscopia în infraroșu este o astfel de metodă versatilă, sensibilă și concludentă care permite identificarea și decelarea compușilor organici prin spectre caracteristice cu frecvențe de grup (caracteristice unor legături, grupe funcționale) și benzi strict specifice unui anumit produs în zona de amprentă digitală a spectrelor, astfel că aplicabilitatea acesteia în identificarea rășinilor naturale și sintetice în domeniul conservării obiectelor culturale este diversă (Derrick ș.a 1999). În consecință, spectroscopia FTIR poate fi utilizată împreună cu microscopia optică (ca tehnici independente succesive sau combinate în investigarea micro-FTIR) pentru studiul materialelor de consolidare (Favaro ș.a 2007, Chadefaux ș.a 2008, Crisci ș.a 2010).

OBIECTIVELE CERCETĂRII

Această a doua parte a lucrării se referă la investigarea prin FTIR a pătrunderii consolidanților în lemn, folosind aceleași probe care au fost investigate anterior prin microscopie optică și prezentate în prima parte (Timar ș.a 2010). Scopul cercetărilor a fost identificarea, pe baza unor spectre FTIR a unor produse de referință, ale benzilor caracteristice de absorbție a unor produse de consolidare diferite, benzi ce ar putea fi folosite pentru identificarea prezenței acestora în lemnul tratat. În plus, s-a intenționat o aproximare a adâncimii de pătrundere a acestor consolidanți pe direcția longitudinală și a distribuției în lemn prin analiza unei serii de micro-secțiuni transversale și prelucrarea adecvată a spectrelor și datelor obținute.

METODĂ, MATERIALE ȘI APARATURĂ

Produse de consolidare și epruvete din lemn

În acest studiu au fost utilizate epruvete mici din lemn sănătos de molid (*Picea abies*) și patru produse de consolidare (Paraloid B72, ceară de albine și două tipuri de parafină modificată). Probele din lemn au fost tratate prin imersie în soluții/amestecuri de consolidare, condiționate și apoi tăiate la microtom pentru a obține serii de micro-secțiuni transversale subțiri reprezentând diferite adâncimi de penetrare ale consolidanților pe direcție longitudinală (vezi Fig. 1). Detalii cu privire la produsele de consolidare folosite, modul de preparare al acestora precum și dimensiunile probelor din lemn, procedeul de tratare, retenția de consolidant și modul de tăiere ale probelor tratate și ale probelor martor pentru investigare au fost prezentate în prima parte a acestei lucrări, putând fi consultate pentru a înțelege mai bine metodologia practică (Timar ș.a 2010).

With this respect a more accurate investigation method able to detect with a higher sensitivity and specificity the presence of a certain product on a certain sample, namely a method based on a specific chemical structure characteristic was necessary to complete and validate the direct microscopic observations. Infrared spectroscopy is a versatile, sensitive and conclusive method that allows identification and detection of the organic compounds through their characteristic spectra with group frequency and fingerprint bands, so that its applications in the field of cultural heritage conservation for natural and synthetic resins identification are very diverse (Derrick *et al.* 1999). Accordingly, FTIR spectroscopy can be employed in conjunction with optical microscopy (as successive independent techniques or combined in a micro-FTIR investigation) for studies of materials consolidation (Favaro *et al.* 2007, Chadefaux *et al.* 2008, Crisci *et al.* 2010).

RESEARCH OBJECTIVES

This second part of the paper deals with the FTIR investigation of consolidants penetration in wood employing the same samples as those previously investigated by optical microscopy and presented in the first part of this paper (Timar *et al.* 2010). The purpose of the work was to identify, based on reference products FTIR spectra, the characteristic absorption bands of the different consolidants that could be used for their identification in the treated wood. Furthermore, it was intended to approximate the penetration depth of these consolidants on the longitudinal direction and their distribution by analysing a series of transversal micro-sections and processing the resulted spectra and data.

METHOD, MATERIALS AND EQUIPMENT

Consolidation Products and Wooden Samples

Small sound wooden samples of spruce (*Picea abies*) and four consolidation products (Paraloid B72, bee wax and two types of wax modified parafins) were employed in this study. The wooden samples were treated by immersion into the consolidation solutions / mixtures, conditioned and further cut with a microtome to obtain series of thin transversal micro-sections representing different penetration depths on the longitudinal direction (see Fig. 1). Details on the consolidation products used, their preparation as well as on the wooden samples dimensions, treating procedure, consolidant uptake and the further cutting of treated and control samples for investigations were presented in the first part of this paper, that should be consulted for a better understanding of the practical procedure (Timar *et al.* 2010).

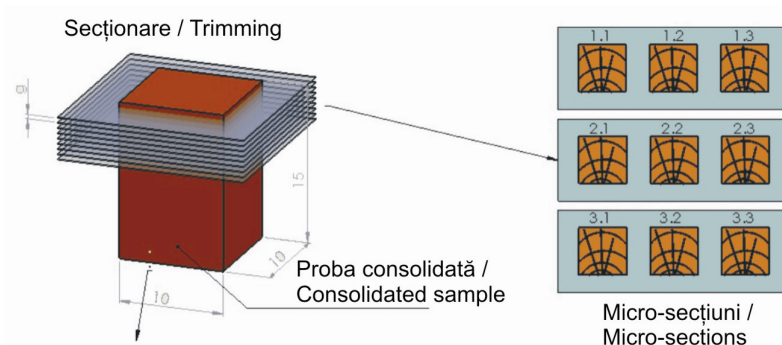


Fig. 1.

Epruvete testate și secționarea acestora pentru obținerea a trei serii de micro-secțiuni transversale subțiri pentru investigarea prin microscopie optică și FTIR / Test samples and their sectioning for obtaining three series of transversal thin micro-sections for microscopic and FTIR investigations.

Investigarea FTIR a probelor

Spectrele FTIR ale probelor martor netratate și ale probelor tratate au fost înregistrate pe un spectrofotometru Perkin Elmer BX2 cu sistem ATR, fiind folosite aceleași micro-secțiuni analizate anterior microscopic. În acest sens, microsecțiunile (uscate în aer liber în condiții normale de temperatură și umiditate relativă) au fost plasate direct pe fereastra de cristal a sistemului ATR și presate cu dispozitivul special. Spectrele au fost înregistrate în reflexie, în domeniul 4000- 600 cm^{-1} , la o rezoluție de 2 cm^{-1} . Un spectru al zonei centrale (reprezentând o integrare a unei suprafețe a probei cu un diametru de 1,8 mm) a fost înregistrat pentru fiecare micro-secțiune ca rezultat a patru scanări.

S-au înregistrat, de asemenea, spectrele FTIR de referință ale produselor de consolidare folosite în cercetare, folosind produse sub formă de pulbere, presate pe fereastra de cristal a sistemului ATR. Ariile corectate ale unor benzi caracteristice a lemnului netratat și lemnului tratat cu produsele de consolidare testate au fost calculate pe spectrele respective folosind softul specializat al aparatului. Aceste valori au fost utilizate pentru o estimare semi-cantitativă relativă a prezenței consolidanților în lemn, având la bază calcularea unui indice al conținutului (retenției) de consolidant, IR, după modelul propus de Chadeaux ș.a (2008).

REZULTATE EXPERIMENTALE

Spectrele de referință înregistrate pentru produsele de consolidare utilizate în această cercetare, respectiv: copolimerul acrilic sintetic Paraloid B72, ceară de albine CA, un amestec de ceară de albine și ulei de in în proporție egală CA_U și două tipuri de parafine comerciale modificate cu ceară sunt prezentate în Fig. 2, în timp ce principalele vârfuri de absorbție a acestor spectre sunt sintetizate în Tabelul 1.

FTIR Investigation of the Samples

A Perkin Elmer spectrophotometer BX2 equipped with ATR system was used to record the FTIR spectra of untreated control and treated wood employing the same microsections as for the microscopic study. For this purpose, the microsections (air dried in normal conditions of temperature and relative humidity) were placed directly on the crystal window of the ATR system and pressed with its special device. The spectra were registered in reflectance mode in the range of 4000-600 cm^{-1} at a resolution of 2 cm^{-1} . One spectrum of a central area (representing an integration of a sample surface with a diameter of 1.8 mm) was registered for each microsection as the result of 4 scans.

FTIR reference spectra of the consolidation products were also recorded using powdered products pressed on the crystall window of the ATR system. The corrected areas of some characteristic bands of untreated wood, consolidants treated wood were calculated on the respective spectra with a special application of the FTIR apparatus soft. These values were used for a semiquantitative estimation of the presence of the consolidants in wood based on the calculation of an index of consolidant content (retention) IR, as proposed by Chadeaux *et al.* (2008).

EXPERIMENTAL RESULTS

The reference spectra recorded for the consolidation products used in this research namely: the synthetic acrylic copolymer Paraloid B72 (copolymer methyl acrylate and ethyl methacrylate), bee wax (CA), a mixture of bee wax and linseed oil in equal proportions (CA_U) and two types of commercial paraffins modified with wax (PHB and PHG) are presented in the Fig. 2, while the main absorption bands of these spectra are summarised in Table 1.

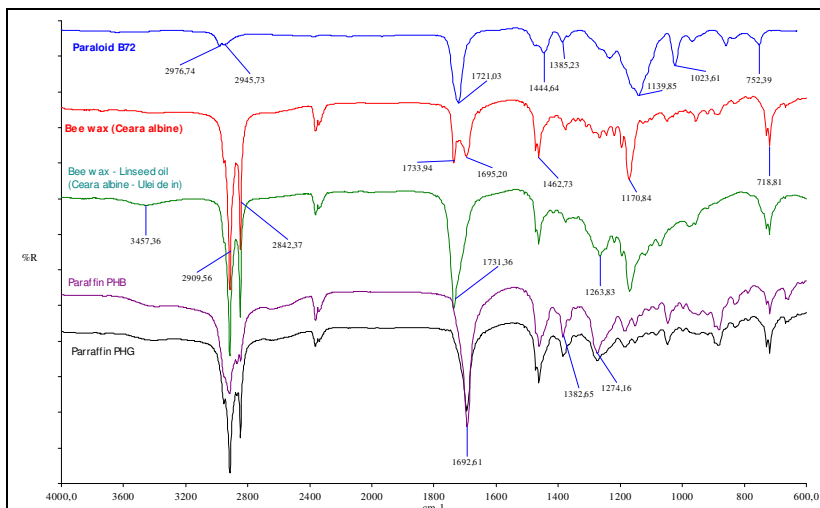


Fig. 2.

Aspectul comparativ al spectrelor de referință ale produselor de consolidare utilizate în această cercetare: Paraloid B72, ceară de albine, amestec de ceară de albine și ulei de in și două tipuri de parafine (PHB, PHG) / Comparative reference spectra of the consolidation products employed in this research: Paraloid B72, bee wax, bee wax-linseed oil mixture and two types of paraffin (PHB, PHG).

Tabelul 1 / Table 1

Principalele benzi de absorbție și atribuirea acestora conform literaturii de specialitate (Derrick ș.a 1999*, Favaro ș.a 2007**) / The main absorption bands of the consolidation products and their assignment according to literature (Derrick et al. 1999*, Favaro et al. 2007**)

Principalele benzi de absorbție, cm ⁻¹ / Main absorption bands, cm ⁻¹			Atribuirea benzii / Assignment of the peak	Observații (Fig.2 și 3) / Remarks (Fig.2 and 3)
Paraloid B72	Ceară de albine / Bee wax	Ceară de albine / Ulei de in / Bee wax / Linseed oil		
		~3458 (slab /weak)	-OH (*)	Banda 1/ Band 1
2976 - 2945	~2910-2916 ~2840 -2848	~2910-2916 ~2840 -2848	C-H vibrație de valență / stretching -CH ₂ – vibrație de deformație (vârf dublu) (*) / stretching (double peak) (*)	Banda 2/ Band 2
~1721	~1734	~1731	Legătură carbonil / Carbonyl bond (*)	Banda 3/ Band 3
	~1695			
~1445	~1463	~1463	C-H -CH ₂ – -CH ₃ vibrație de deformație / bending (*)	
		~1264		
	~1171	~1171	C-O în esteri / in esters (*)	
~1140			C-CO-O / vibrație de valență / stretching (**)	
~1024			O-C-C / vibrație de valență în ester de etil / stretching ethyl ester(**)	Banda 4 / Band 4
~753	~719		-CH ₂ – -CH ₃ vibrație de deformație / rocking (*, **)	

Spectrele FTIR ale unei serii de micro-secțiuni dintr-o probă de lemn de molid netratat (martor) sunt prezentate în Fig. 3. Principalele benzi de absorbție pot fi atribuite conform informațiilor din literatura de specialitate (Crisci ș.a 2010, Emami ș.a 2010, Popescu ș.a 2007) astfel: $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ vibrație de valență a grupărilor hidroxil $-\text{OH}$, $\sim 2895\text{cm}^{-1}$ C-H alifatic, $1730-1740\text{cm}^{-1}$ vibrație de valență legătură carbonil, $\sim 1638\text{cm}^{-1}$ vibrație de deformare caracteristică apei (intensitatea benzii variază în funcție de conținutul de umiditate al probelor investigate), 1596cm^{-1} și $\sim 1512\text{cm}^{-1}$ inel aromatic al ligninei, $\sim 1423\text{cm}^{-1}$ deformare antisimetrică a legăturii C-H din $-\text{OCH}_3$ ($1430-1422$) în hemiceluloze și lignină, $1364-1375\text{cm}^{-1}$ vibrație de deformare a grupărilor metil $-\text{CH}_3$ grupări de lignină și hemiceluloză, vibrație de deformare a grupărilor $-\text{OH}$ de polizaharide, $\sim 1157\text{cm}^{-1}$ vibrație de deformare antisimetrică a grupărilor C-O-C, $1025-1029\text{cm}^{-1}$ vibrații caracteristice grupărilor C-O în inelul piranozic al celulozei, $\sim 898\text{cm}^{-1}$ celuloză, $\sim 809\text{cm}^{-1}$ și $\sim 670\text{cm}^{-1}$ vibrație de deformare a grupărilor C-H aromatice (lignină).

La examinarea spectrelor probelor de lemn martor (netratate) se poate observa că cele mai puternice benzi de absorbție sunt cele de la $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ atribuită grupărilor $-\text{OH}$ (banda 1) și $\sim 1025-1029\text{cm}^{-1}$ (banda 4) atribuită celulozei (C-O în inelul piranozic), elemente structurale caracteristice importante și abundente în lemn. Contrar, banda de la $\sim 2895\text{cm}^{-1}$ atribuită grupărilor C-H alifatic (banda 2) și banda de la $\sim 1734\text{cm}^{-1}$ atribuită grupării carbonil (banda 3) sunt mai puțin intense, în concordanță cu proporția mai mică a acestor elemente structurale în compoziția chimică a lemnului.

Pe de altă parte, banda de absorbție a grupării carbonil $1730-1740\text{cm}^{-1}$ (banda 3) este foarte importantă și caracteristică în spectrul Paraloidului B72 (ester acrilic și metacrilic), pe când ceara de albine și parafinele care au un caracter alifatic prezintă o absorbție puternică în regiunea $3000-2800\text{cm}^{-1}$ (banda 2) reprezentată de o bandă caracteristică dublă. Prin urmare, acestea sunt exact acele benzi/regiuni ale spectrelor FTIR care ar putea arăta prezența consolidanților în cauză în lemnul tratat (vezi Fig. 4). De aceea cele patru benzi prezentate anterior au fost alese pentru interpretarea spectrelor.

Deși spectrele înregistrate pentru o serie de șase micro-secțiuni succesive proba de lemn martor (Fig. 3) au variat în intensitatea benzilor (foarte probabil din cauza proporției diferite de lemn târziu și lemn timpuriu cu densități diferite din zona de înregistrare efectivă, presată în dispozitivul ATR), raportul dintre ariile diferitelor benzi (anume cele 4 benzi alese anterior) a fost asemănător după cum se poate observa în Tabelul 2. Ariile corectate ale benzilor (A1, A2, A3, A4) au fost calculate pe fiecare spectru cu un soft special al aparatului FTIR.

The FTIR spectra of a series of microsections of untreated (control) spruce wood are presented in Fig.3. The main absorption bands can be assigned based on literature information (Crisci *et al.* 2010, Emami *et al.* 2010, Popescu *et al.* 2007) as follows: $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ stretching of hydroxyl $-\text{OH}$ groups, $\sim 2895\text{cm}^{-1}$ C-H aliphatic, $1730-1740\text{cm}^{-1}$ stretching of the carbonyl bond, $\sim 1638\text{cm}^{-1}$ bending of water (the band intensity varies with moisture content of the investigated wooden sample), 1596cm^{-1} and $\sim 1512\text{cm}^{-1}$ aromatic ring of lignin, $\sim 1423\text{cm}^{-1}$ asymmetric C-H deformation in $-\text{OCH}_3$ ($1430-1422$) in hemicelluloses and lignin, $1364-1375\text{cm}^{-1}$ symmetric bending of methyl $-\text{CH}_3$ groups of lignin and hemicelulose, bending of $-\text{OH}$ groups of polysaccharides, $\sim 1157\text{cm}^{-1}$ asymmetric stretching of bridging oxygen, $1025-1029\text{cm}^{-1}$ C-O in cellulose pyranosic ring, $\sim 898\text{cm}^{-1}$ cellulose, $\sim 809\text{cm}^{-1}$ and $\sim 670\text{cm}^{-1}$ aromatic C-H (lignin).

Examining the spectra of control wood (untreated) it can be observed that the strongest absorption bands are those at $\sim 3300\text{cm}^{-1}$ attributed to the $-\text{OH}$ groups (band 1) and $\sim 1025-1029\text{cm}^{-1}$ (band 4) attributed to cellulose (C-O in pyranose ring), which are important and abundant characteristic structural elements of wood. In contrast, the aliphatic C-H band at $\sim 2895\text{cm}^{-1}$ (band 2) and the carbonyl band at $\sim 1734\text{cm}^{-1}$ (band 3) are less intense in accordance to a relatively lower contribution of these structural elements to the wood chemical composition.

On the other hand, the carbonyl bond at $1730-1740\text{cm}^{-1}$ (band 3) is very important and characteristic to Paraloid B72 (acrylic and methacrylic ester), while wax and paraffins with an aliphatic character present a strong absorption as a double characteristic band in the region $3000-2800\text{cm}^{-1}$ (band 2).

Accordingly, there are exactly these bands/regions of the FTIR spectra which could reveal the presence of the respective consolidants in the treated wood (see Fig. 4). That is why the four bands presented before were chosen for the further spectra interpretation.

Furthermore, though the spectra registered for a series of 6 successive microsections of control wood (Fig.3) varied in terms of bands intensity (very likely due to the different proportion of latewood and earlywood of different densities contained in the actually analysed sample surface pressed in the ATR device), the ratio between the areas of different bands (namely the 4 bands chosen before) was quite similar as it can be seen in Table2. The corrected areas of these bands (A1, A2, A3, A4) were calculated on each spectrum with a special application of the FTIR apparatus soft.

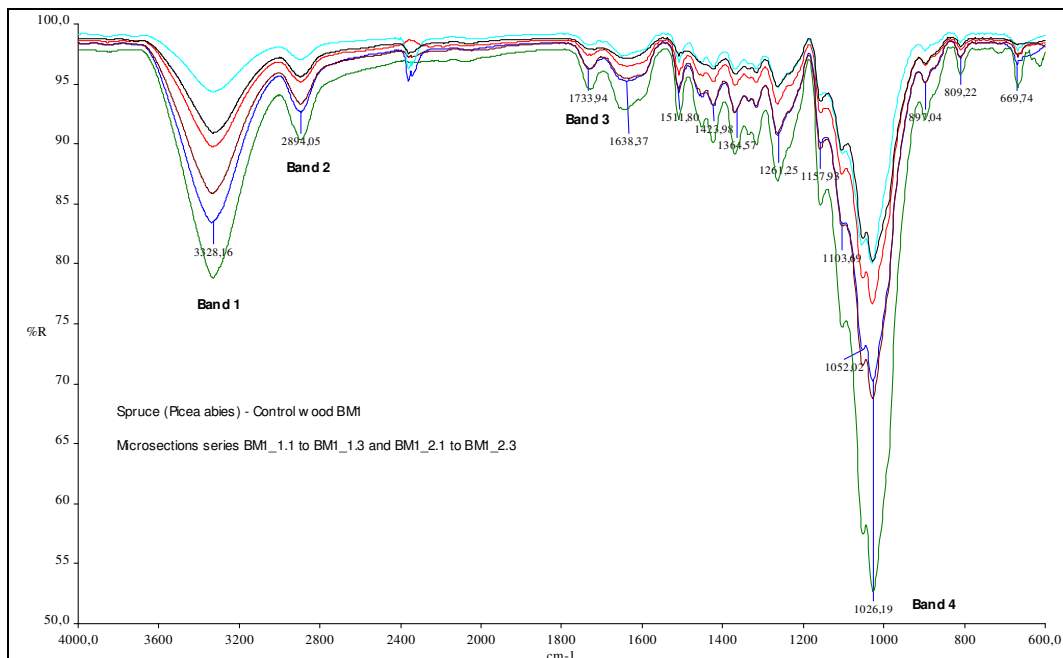


Fig. 3.

Spectrele FTIR ale unei serii de micro-secțiuni dintr-o probă de lemn de molid (*Picea abies*) netratat (mator) cu principalele benzi de absorbție și evidențierea celor 4 benzi alese pentru comparare și calcule / FTIR spectra of a series of micro-sections of control (untreated) spruce wood (*Picea abies*) showing the main characteristic absorption frequencies and the 4 bands chosen for comparisons and calculations.

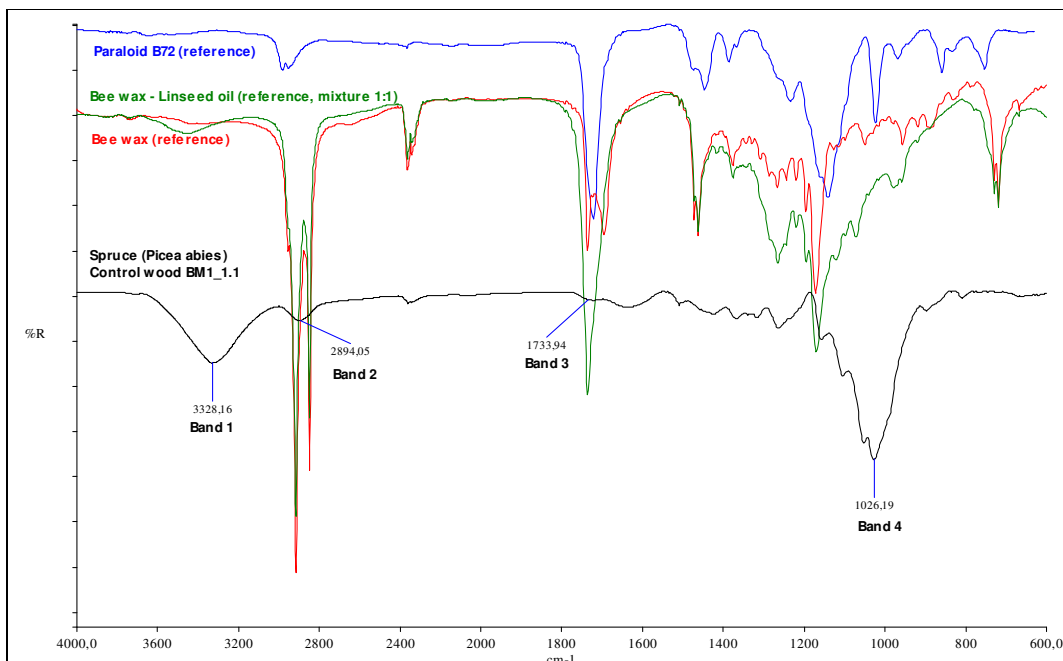


Fig. 4.

Aspectul comparativ al spectrelor FTIR pentru probele de lemn mator și consolidanții Paraloid B72, ceară de albine și ceară de albine cu ulei de in, arătând cele 4 benzi / regiuni alese pentru interpretarea spectrelor FTIR / FTIR comparative spectra of control wood and the consolidants Paraloid B72, bee wax and bee wax/linseed oil showing the 4 bands / regions chosen for the spectra interpretation.

Valorile medii ale rapoartelor A2/A1, A3/A1 sau A2/A4, A3/A4 pentru probele martor pot fi considerate valori caracteristice de referință și comparate cu valori similare ale probelor tratate pentru a evidenția prezența consolidantului și chiar pentru a realiza o estimare semi-cantitativă a concentrației relative a consolidantului pe diferite probe investigate. O metodă similară a fost utilizată de Chadeaux ș.a (2008) în studiul eficacității tratamentelor de consolidare pe coarne de cerb din Paleolitic folosind Paraloid B72 și Rhodopas M (un polimer PVAc). Acești autori au definit ca indice al conținutului (retenției) de consolidant IR, raportul între aria benzii carbonil (caracteristică consolidantului) și aria benzii fosfat (caracteristică substratului de consolidat).

The mean values of the ratios A2/A1, A3/A1 or A2/A4, A3/A4 for control untreated wood can be considered as reference characteristic values and compared to similar values for treated wood in order to evidence the presence of the consolidant and even have a semi-quantitative estimation of the consolidant relative concentration on different investigated samples. A similar method was employed by Chadeaux et al (2008) in studying the efficiency of consolidation treatments on Palaeolithic reindeer antler employing Paraloid B72 and Rhodopass M (a PVAc polymer). They defined as index of consolidant content (retention), IR, the ratio between the area of carbonyl band (characteristic to the consolidant) and the area of phosphate band (characteristic to the substrate to consolidate).

Tabelul 2 / Table 2

Date rezultate în urma prelucrării spectrelor FTIR ale unei serii de micro-secțiuni din proba martor netratată de molid (*Picea abies*) / Data resulted from the processing of the FTIR spectra of a series of microsections of untreated control spruce wood (*Picea abies*)

Cod probă / Code of sample	Rapoartele calculate ale ariilor măsurate pentru benzile de absorbție alese / Calculated ratios between the measured areas of the chosen absorption bands				
	A2/A1	A3/A1	A2/A4	A3/A4	A1/A4
BM1_1.1	0,089	0,008	0,082	0,007	0,927
BM1_1.2	0,088	0,012	0,082	0,011	0,928
BM1_1.3	0,084	0,015	0,081	0,014	0,965
BM1_2.1	0,091	0,015	0,088	0,014	0,976
BM1_2.2	0,088	0,013	0,110	0,016	1,249
BM1_2.3	0,103	0,017	0,058	0,009	0,560
Valori medii / Mean values	0,088	0,013	0,085	0,013	0,961

Capacitatea metodei de investigare FTIR de a releva prezența consolidanților în lemn și importanța analizei comparative ale celor 4 benzi alese rezultă clar din spectrele prezentate în Fig. 5 – Fig. 9.

Prezența Paraloidului B72 în structura lemnului tratat duce la o creștere a intensității benzii caracteristice a grupării carbonil la 1730-1740 cm⁻¹ (banda 3), după cum se vede în Fig. 5, pentru o serie de micro-secțiuni tratate în comparație cu probele din lemn netratat. Un detaliu al spectrelor în regiunea de interes (Fig. 6) evidențiază mai bine acest aspect.

Diferențele determinate în spectrele FTIR de tratarea lemnului cu ceară de albine sub formă de topitură sau amestec cu ulei de in sunt ilustrate de spectrele comparative din Fig. 7. Cum era de așteptat, prezența cerii în lemn a fost evidențiată, în concordanță cu compoziția sa chimică (esteri alifatici cu lanțuri lungi de carbon, acizi grași liberi și hidrocarburi), în principal în zona de absorbție a grupărilor CH alifatică – banda 2 (3000-2800cm⁻¹) printr-o bandă dublă caracteristică cu vârfuri la ~2916 și ~2848cm⁻¹ și în zona legăturii carbonil – banda 3 (1730-1740cm⁻¹).

Cu toate acestea, diferențele în zona benzii duble de absorbție a CH sunt mai specifice și mai bine evidențiate, această zonă fiind aleasă pentru comparare.

The ability of the FTIR method to reveal the presence of the consolidants in wood and the importance of the comparative analysis of the 4 chosen bands results clearly from the spectra in Fig. 5 - Fig. 9.

The presence of Paraloid B72 consolidant in the wood structure causes an increase of the intensity of the characteristic carbonyl band at 1730-1740cm⁻¹ (band 3) as it can be seen in Fig. 5 for a series of treated microsections in comparison with untreated control wood. A detail of the spectra in the region of interest (Fig. 6) shows better this aspect.

The differences brought about by the treatment of wood with bee wax as melt or as mixture with linseed oil are shown by the comparative spectra in Fig. 7. As expectable in accordance to its chemical composition (aliphatic esters with long carbon chains, free wax acids and hydrocarbons) the presence of bee wax is mainly revealed in the region of aliphatic CH absorption - band 2 (3000 - 2800cm⁻¹) as a characteristic double band at ~2916 and ~2848cm⁻¹ and in the region of the carbonyl bond – band 3 (1730-1740cm⁻¹).

However, the differences in the region of CH absorption are more characteristic and better evidenced so that this region was chosen for comparison.

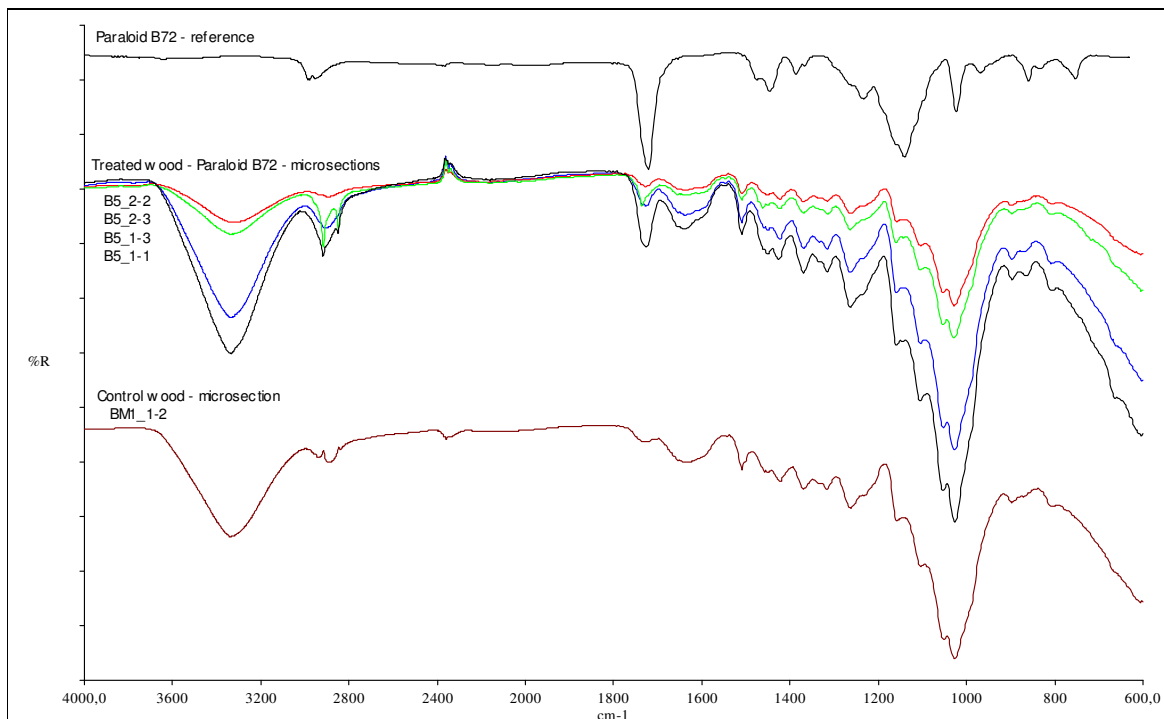


Fig. 5.

Spectre FTIR comparative pentru Paraloid B72 (proba de referință), lemn de molid (*Picea abies*) martor și o serie de micro-secțiuni din lemn de molid tratat cu Paraloid B72 / FTIR comparative spectra of Paraloid B72 (reference sample), control (untreated) spruce wood (*Picea abies*) and a series of microsections of Paraloid B72 treated wood.

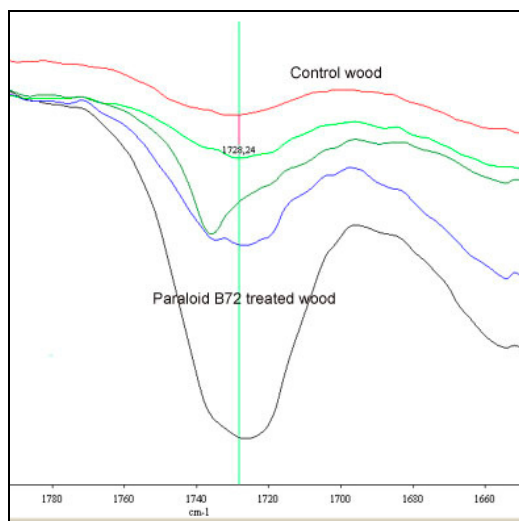


Fig. 6.

Detaliu al spectrelor comparative pentru proba de lemn martor și o serie de micro-secțiuni de lemn tratat cu Paraloid B72 în zona absorbției grupării carbonil / Detail of the comparative spectra of control wood and a series of micro-sections of Paraloid B72 treated wood in the region of carbonyl absorption.

Spectrele comparate a probei lemnoase de control și ale microsecțiunilor probelor tratate cu ceară de albine sunt prezentate în Fig. 8, iar un detaliu a acestor spectre în regiunea alifatică a absorbției C-H este arătat în Fig. 9.

The comparative spectra of control wood and a series of microsections of bee wax treated wood are presented in Fig. 8, while a detail of these spectra in the region of aliphatic C-H absorption is shown in Fig. 9.

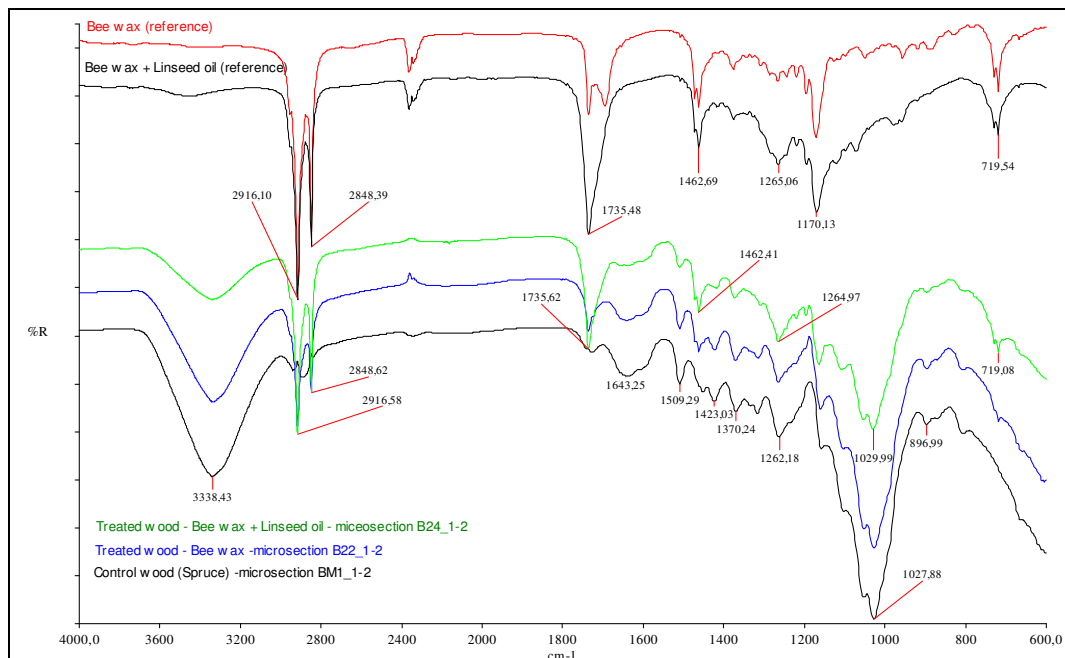


Fig. 7.

Spectrele FTIR comparative pentru ceara de albine (CA), amestecul de ceară de albine – ulei de in (CA_U) ca probe de referință, proba martor de molid (Picea abies) și micro-secțiuni ale probelor de lemn tratate / FTIR comparative spectra of bee wax (CA), beeswax – linseed oil mixture (CA_U) as reference samples, control (untreated) spruce wood (Picea abies) and treated wood micro-sections.

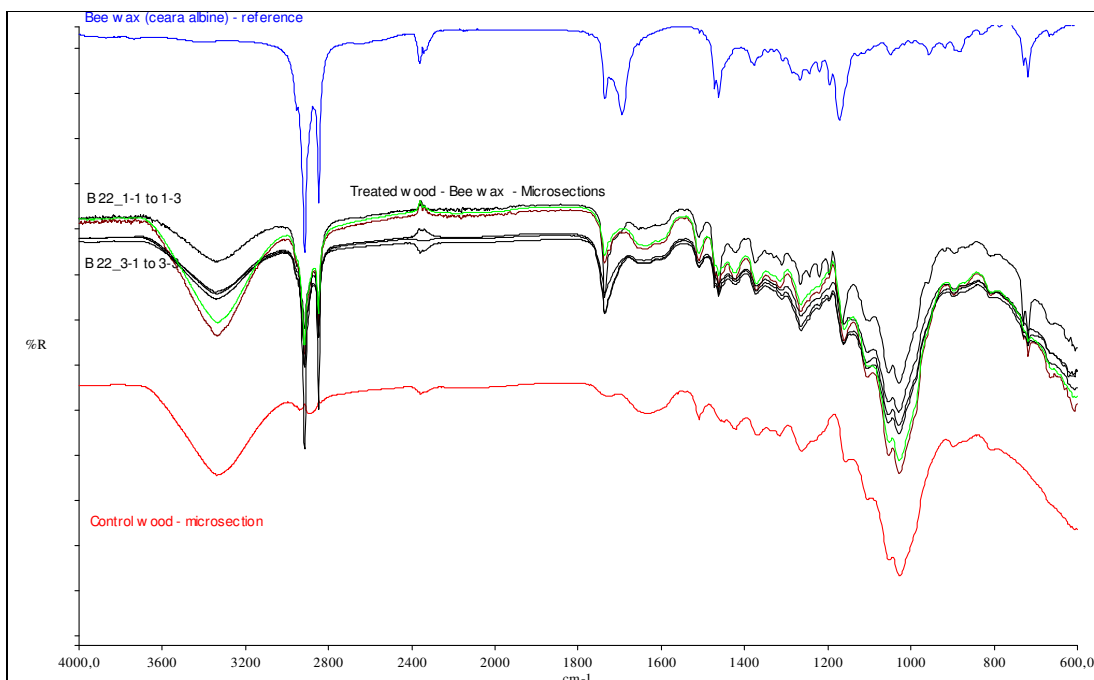


Fig. 8.

Spectrele FTIR comparative pentru ceară de albine (CA) ca probă de referință, lemn de molid (Picea abies) martor (netratat) și o serie de micro-secțiuni din lemn tratat cu ceară de albine / FTIR comparative spectra of bee wax (CA) as reference sample, control (untreated) spruce wood (Picea abies) and a series of microsections of bee wax treated wood.

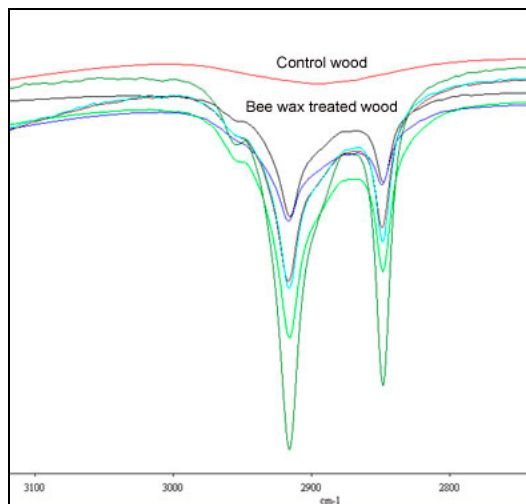


Fig. 9.

Detaliu al spectrelor comparative pentru lemnul martor și lemnul tratat cu ceară de albine în regiunea absorbției CH alifatic; banda dublă ~ 2916 și ~ 2848 cm^{-1} , caracteristică pentru ceara de albine se diferențiază în mod clar / Detail of the comparative spectra of control wood and bee wax treated wood in the region of aliphatic CH absorption; the double band at ~ 2916 and ~ 2848 cm^{-1} , characteristic for bee wax, are clearly differentiated.

Toate spectrele prezentate demonstrează validitatea metodei utilizate pentru evidențierea prezenței consolidanților în lemn. În acest context, este important de remarcat că această metodă a fost aplicabilă fără impedimente pentru toate produsele de consolidare testate, indiferent de culoarea acestora, transparență sau gradul de umplere a lumenelor celulare, ceea ce diferențiază net această metodă față de microscopia optică prezentată în prima parte a lucrării (Timar ș.a 2010). În acel caz, cerurile care au umplut lumenul celular au fost ușor de detectat, în timp ce Paraloidul B72 ce determină doar un aspect lucios și puternic reflectorizant al zonelor consolidate a fost mult mai greu de identificat.

Pe lângă aceste diferențe de aspect a spectrelor FTIR, calculul rapoartelor dintre aria benzilor caracteristice pentru probele de lemn martor (netratat) și probele de lemn tratat au evidențiat retenția produselor de consolidare în lemn. Acest tip de rapoarte a fost definit ca și *indice al conținutului (retenției) de consolidant*, codificat IR, de Chadefaux ș.a (2008). O serie de date de acest tip calculate pentru epruvetele de molid tratate cu Paraloid B72 (proba codificată B5) și ceara de albine (proba codificată B22) sunt prezentate prin comparație cu valorile de referință medii pentru probele de lemn martor (netratat) în Tabelul 3 și Tabelul 4.

Retenția de Paraloid B72 în structura lemnului determină o creștere a valorilor rapoartelor A3/A1 și A3/A4 în comparație cu valorile de referință pentru lemnul martor (netratat) datorită intensificării absorbției în regiunea grupării carbonil. În cazul cerii de albine, rapoartele A2/A1 și A2/A4 au arătat un trend asemănător datorită intensificării benzii caracteristice pentru CH alifatic în regiunea 3000-

All the presented spectra demonstrate the validity of the method employed for revealing the presence of the consolidants in wood. In this context, it is important to remark that this method was equally applicable for all the consolidants tested, nevertheless their colour, transparency or the degree of lumina filling, making a difference in comparison with the optical microscopy (Timar *et al.* 2010). In that case, waxes filling the lumina were easy to detect, whilst Paraloid B72 imparting only a high gloss and reflectance to the consolidated areas was much more difficult to identify.

Besides the differences in the aspect, the calculation of the ratios between the areas of the considered characteristic bands for control wood and treated wood samples outlined the retention of the consolidants in wood. This type of ratios were considered as consolidant retention indexes, coded IR, by Chadefaux *et al.* (2008). Some data obtained for spruce wood test pieces treated with Paraloid B72 (sample coded B5) and bee wax (sample coded B22) are presented comparatively with the reference mean values for untreated control wood in Table 3 and Table 4.

The retention of Paraloid B72 in the wood structure results in an increase of the values of the ratios A3/A1 and A3/A4 compared to the reference value for control wood due to the intensification of absorption in the carbonyl region. In the case of bee wax, the ratios A2/A1 and A2/A4 showed a similar trend due to the intensification of the aliphatic CH bands in the region 3000-2800 cm^{-1} . Accordingly, these values could be considered as indexes of consolidant retention (IR), and they demonstrate the presence of consolidant on the investigated area if

2800cm⁻¹. În consecință, aceste rapoarte pot fi considerate ca și indici ai retenției de consolidant (IR) și pot demonstra prezența consolidantului pe zona investigată dacă valorile calculate sunt mai mari decât valorile de referință pentru lemnul martor (netratat).

the calculated value is higher than the corresponding reference value for control untreated wood.

Tabelul 3 / Table 3

Date rezultate din prelucrarea spectrelor FTIR pentru proba martor de molid (*Picea abies*) și o serie de micro-secțiuni din lemn tratat cu Paraloid B72 / Data resulting from the processing of the FTIR spectra of control spruce wood (*Picea abies*) and a series of microsections of Paraloid B72 treated wood (sample B5)

Tip probă / Type of sample	Ariile măsurate ale benzilor caracteristice / Measured areas of characteristic bands			Rapoarte calculate (indicele conținutului / retenției de consolidant IR) / Calculated ratios (Index of consolidant retention, IR)	
	Banda 1/ Band 1 (~3300 cm ⁻¹)	Banda 3/ Band 3 (1730-1740 cm ⁻¹)	Banda 4 / Band 4 (1025-1029 cm ⁻¹)	A3/A1	A3/A4
Proba martor/ Control wood (BM1)	3134,79	42,08	3261,29	0,013	0,013
B5_1.1	9270,74	356,69	6184,65	0,038	0,058
B5_1.3	7451,38	153,82	4993,79	0,021	0,031
B5_2.2	2066,40	52,20	2459,26	0,025	0,021
B5_2.3	2609,49	121,28	2980,92	0,046	0,041

Tabelul 4 / Table 4

Date rezultate din procesarea spectrelor de control FTIR a probei martor de molid (*Picea abies*) și o serie de micro-secțiuni ale probelor din lemn tratate cu ceară de albine (proba 22) / Data resulting from the processing of the FTIR spectra of control spruce wood (*Picea abies*) and a series of microsections of bee wax treated wood (sample B22)

Tip probă / Type of sample	Zone măsurate ale benzilor caracteristice Measured areas of characteristic bands			Rapoarte calculate (Indicele conținutului / retenției de consolidant IR) / Calculated ratios (Index of consolidant retention, IR)	
	Banda 1 /Band 1 (~3300 cm ⁻¹)	Banda 2 / Band 2 (3000-2800 cm ⁻¹)	Banda 4 / Band 4 (1025-1029 cm ⁻¹)	A2/A1	A2/A4
Proba martor / Control wood (BM1)	3134,79	277,16	3261,29	0,088	0,085
B22_1.1	2944,40	2629,98	3881,31	0,893	0,678
B22_1.2	7145,34	1570,39	5477,33	0,220	0,287
B22_1.3	7570,87	838,35	5791,52	0,110	0,145
B22_3.1	3801,26	1580,26	2129,49	0,416	0,742
B22_3.2	8210,42	1400,42	4325,83	0,171	0,324
B22_3.3	3595,98	1889,67	4657,21	0,525	0,406

Pentru toate micro-secțiunile din lemn tratat valorile calculate au fost superioare valorilor de referință (vezi Tabelele 3, 4), consolidanții pătrunzând practic mai în profunzime decât nivelul ultimei microsecțiuni tăiate din proba bloc tratată, ceea ce

This was the case for all the microsections of treated wood, meaning that the consolidants penetrated actually deeper than the level of the last microsection cut from the treated block, supporting the findings of the previous microscopic study (Timar

confirmă rezultatele studiului microscopic anterior (Timar ș.a 2010). Mai multe detalii cu privire la această estimare semi-cantitativă a retenției de consolidant și utilizarea acestor date pentru reprezentarea grafică a unui profil aproximativ al penetrării produselor de consolidare în lemn pe direcție longitudinală vor fi prezentate într-o lucrare viitoare.

CONCLUZII

Spectroscopia FTIR este o metodă valoroasă și versatilă care poate evidenția pătrunderea produselor de consolidare în lemn. Micro-secțiuni subțiri (30-60 μm) din lemn de molid martor (netratat) și lemn tratat au fost investigate prin reflexie utilizând un sistem ATR. Produsele de consolidare studiate au fost Paraloid B72, ceară de albine, un amestec de ceară de albine cu ulei de in și două tipuri de parafine. Aceste produse au prezentat spectre FTIR cu benzi caracteristice comune și specifice, care au permis decelarea prezenței acestora în lemnul tratat fără impedimente legate de culoarea și transparența acestora sau procentul de umplere a lumenelor celulare.

Tratarea lemnului cu aceste produse a determinat o serie de modificări ale spectrelor FTIR prin apariția sau intensificarea unor benzi caracteristice și modificarea raportului dintre ariile unor benzi de absorbție caracteristice.

Patru benzi de absorbție, diferite ca intensități relative și importanță în spectrele FTIR ale probelor de lemn martor și ale probelor tratate ($\sim 3300\text{cm}^{-1}$ atribuită grupării $-\text{OH}$, $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ atribuită grupării CH alifatic, $1740\text{-}1730\text{cm}^{-1}$ atribuită grupării carbonil și $1025\text{-}1030\text{cm}^{-1}$ atribuită celulozei) au fost alese pentru analiza comparativă a spectrelor.

Prezența consolidanților în lemnul tratat a fost evidențiată de spectrele FTIR și indicii conținutului/retenției de consolidant calculați pentru toate produsele testate și la toate micro-secțiunile tăiate dintr-o anumită probă, reprezentând diferite adâncimi de penetrare pe direcție longitudinală. Aceasta înseamnă că în realitate pătrunderea consolidanților în lemn pe direcția longitudinală a fost mai mare decât adâncimea maximă investigată. Mai multe micro-secțiuni ar fi trebuit tăiate și analizate pentru a detecta limita de pătrundere.

Ca o metodă alternativă, ar fi foarte utilă o spintecare longitudinală a probelor și înregistrarea spectrelor FTIR pe o zonă centrală a secțiunii longitudinale, la diferite poziții pe direcția longitudinală utilizând un echipament micro-FTIR cu masă de probe cu mișcare controlabilă. Din păcate, un astfel de echipament nu a fost disponibil în acest stadiu al cercetării, dar metoda poate fi considerată în cercetări viitoare.

MULTUMIRI

Această lucrare continuă cercetări demarate în proiectul IDEI 856/2009 și este susținută prin

et al. 2010).

Further details on this semi-quantitative relative estimation of consolidants retention and the use of these data for drawing an approximate profile of consolidants penetration into wood on the longitudinal direction will be presented in a further paper.

CONCLUSIONS

FTIR spectroscopy is a valuable and versatile method capable to reveal the penetration of consolidants in wood. Thin microsections (30-60 μm) of control and treated wood were analysed in reflectance mode using an ATR system. The consolidation products investigated were Paraloid B72, bee wax, a mixture of bee wax / linseed oil and two types of paraffin, which presented FTIR spectra with characteristic common and specific bands, allowing their identification in the treated wood nevertheless their colour, transparency or the percent of cell lumina filling.

The treatment of wood with these products brought about alterations of the spectra aspect by the appearance or intensification of some characteristic bands and the modification of the ratio between the areas of some characteristic absorption bands. Four absorption bands with different relative intensity and importance in the FTIR spectra of control wood and treated wood ($\sim 3300\text{cm}^{-1}$ attributed to $-\text{OH}$, $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$ attributed to aliphatic CH , $1740\text{-}1730\text{cm}^{-1}$ attributed to carbonyl and $1025\text{-}1030\text{cm}^{-1}$ attributed to cellulose) were selected for the further comparative analysis of the spectra.

The presence of the consolidants in the structure of treated wood was revealed by the FTIR spectra and the calculated indexes of consolidant retention for all the products tested and all of the microsections cut from a certain sample, representing different penetration depths on the longitudinal direction. This means that actually the penetration of the consolidants on this direction was higher than the maximum depth investigated. More microsections should have been cut and analysed to detect the limit of penetration.

Alternatively, a longitudinal splitting of the samples and their FTIR investigation on a central area at different positions on the longitudinal direction using micro-FTIR equipment with a controlled stage would be very useful. Unfortunately, such equipment was not available at this point of the research, but the method might be considered for further investigations.

ACKNOWLEDGEMENT

This work continues a research started within research project ID 856 / 2009 and is currently supported by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development (SOP HRD),

Programul Operațional Sectorial în Dezvoltarea Resurselor Umane (SOP HRD), finanțat de Fondul Social European și de Guvernul României prin contractele POSDRU / 88 / 1.5 / S / 59321 (pregătirea probelor și procesarea datelor) și 59323 (înregistrarea spectrelor FTIR). | financed from the European Social Fund and by the Romanian Government under the contracts POSDRU/89/1.5/S/59323 (sample preparation and data processing) and POSDRU/89/1.5/S/59323 (FTIR spectra recording).

BIBLIOGRAFIE / REFERENCES

- CHADEFAUX, C., VIGNAUD, C., MENU, M., REICHE, I. (2008). Effects and efficiency of consolidation treatments on Palaeolithic reindeer antler. Multi-analytical study by means of XRD, FT-IR microspectroscopy, SEM, TEM and μ -PIXE/PIGE analyses, *Appl. Phys. A* 92, 171–177
- CRISCI, G.M., LA RUSSA, M.F., MALAGODI, M., RUFFOLO, S.A. (2010). Consolidating properties of Regalrez 1126 and Paraloid B72 applied to wood, *Journal of Cultural Heritage* 11: 304–308.
- DERRICK M.; STULIK D.; LANDRY J. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles
- EMANDI, A., BUDRUGEAC, P., EMANDI, I., STANCULESCU, I., BUGHEANU, P. (2010). The assesment of the decayed lime wood polymeric components by tg and ft-ir parameters correlation, *International Journal of Conservation Science*, Volume 1, Issue 4: 211-218, www.ijcs.uaic.ro.
- FAVARO, M., MENDICHI, R., OSSOLA, F., SIMON, S., TOMASIN, P., VIGATO, P.A. (2007). Evaluation of polymers for conservation treatments. Part II: Photo-oxidative and salt-induced weathering of acrylic-silicone mixtures. *Polymer degradation and stability*, 92: 335-351.
- POPESCU, C.M., POPESCU M.C., SINGUREL, GH., VASILE, C., ARGYROPOULOS, D., WILLFOR, S. (2007). Spectral Characterization of Eucalyptus Wood. *Applied Spectroscopy*, vol.11, nr.6, pg. 1168-1177.
- SANDU, I. (2008). Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural (Deterioration and Degradation of Cultural Objects), Vol. I, Vol.II, Editura Universității A.I. Cuza, Iași, ISBN 978-973-703-341-3
- TIMAR M.C., TUDUCE TRĂISTARU, A., POROJAN, M., GURĂU, L. (2010). An investigation of consolidants penetration in wood. Part 1: General methodology and microscopy. *Pro Ligno*, vol6., nr. 4, pg. 13-27. ISSN
- TIMAR, M.C. (2003). *Restaurarea mobilei – teorie și practică (Furniture Restoration – Theory and Practice)*, Editura Universității Transilvania, ISBN 973-635-144-0
- TIMAR; M.C. (2003). *Restaurarea mobilei – teorie si practica*, Editura Universitatii Transilvania, ISBN 973-635-144-0.
- UNGER A.; SCHNIEWING A.P.; UNGER W. (2001). *Conservation of Wood Artifacts*, Berlin: Springer. www.amazon.co.uk
- UNGER A.; UNGER W. (1994). Conservation of Wooden Cultural Property, Internatinal Research Group on Wood Preservation, 25th International Meeting, Bali, Indonesia, Document IRG/WP 94 – 30038
- WANG, I. & SCHNIEWIND, A.P. (1985), Consolidation of Deteriorated Wood with Soluble Resins, *JAIC*, vol 24 (2): 77 – 91.