

Etapa II

Dezvoltarea de noi solutii bazate pe nanomateriale (hidroxiapatita, HAP) pentru dezinfectie biologică a lucrărilor investigate stuc și noi solutii tehnice și științifice pentru conservarea preventivă a decoratiunilor stucaturi interioare și exterioare, bazate pe un sistem nanocompozit bazat pe HAp, alte minerale sau argile nanoparticule încorporate în carboximetilceluloza (CMC) polimer, crearea unor patch-geluri de curatare pentru decoratiuni stucaturi, de retentie de contaminanti organici și consolidarea lor. Realizarea unei colectii-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea II).

Activitatea 2.1.

Evaluarea celor mai eficiente solutii pentru restaurarea si recuperarea stucaturilor cladirilor de patrimoniu si monumentelor. Corelatia dintre metodele de tratament si tipurile de materiale utilizate in acest sens. Studii si tehnici de evaluare asupra intensitatii si naturii specifice a factorilor distructivi și expunerea la sistemele normale sau accelerate de degradare a clădirilor. Realizarea unei colecții-catalog pentru stucaturile din perioada anilor 1800-1945 (partea II-partial).

Activitatea 2.2.

Dezvoltarea de noi solutii bazate pe nanomateriale (hidroxiapatita, HAP) pentru dezinfectie biologică a stucaturilor investigate.

Activitatea 2.3.

Noi solutii tehnice și științifice pentru conservarea preventivă a decoratiunilor si stucaturilor interioare și exterioare, bazate pe un sistem nanocompozit bazat pe HAp, alte minerale sau nanoparticule de argile încorporate în carboximetilceluloza (CMC) polimer. Optimizarea materialelor originale si transpunerea lor în tehnica de restaurare

Activitatea 2.4.

Obținerea unei tehnici de conservare prototip pentru restaurare

1. Introducere

Prin definiție stucco reprezintă o tencuială exterioară plasată pe structuri cadru din lemn, metal sau direct pe zidărie în două sau trei straturi. Stucco a fost utilizat în mod obișnuit la structuri istorice, de multe ori pentru a imita un alt material. Au fost privite ca o acoperire de lemn sau zidărie.

Cele mai multe stucco timpurii au fost mistruite, căptușite sau impresionate pentru a imita piatra scumpă. Cele mai uzuale sunt:

- stucaturile pe bază de **Stucco-var** pe baza de var cu nisip, nisip și apă, cu fibre animale sau vegetale adăugate pentru a oferi mai multă rezistență, iar uleiul de in a fost utilizat la combinația var / nisip pentru a face stucco mai funcțional.
- Stucco bazat pe Cement Roman-amestec de var hidraulic natural cu nisip, caracterizat prin timpi mai mici de uscare și colorați maro.
- Stucco bazat pe Cement Portland - un amestec de calcar ars și argilă, și folosit pentru decoratiuni [1].

Stucaturile sunt afectate în timp de: o manoperă minimală, vegetație invazivă, defecte de construcție, deteriorarea datorată de vreme, daune datorate unor guri de aerisire defecte, scurgerilor de la burlane și jgheaburi înfundate, pătrunderea apei prin racorduri, acoperișuri, coșuri de fum[2].

Pe lângă stucatura, se întâlnește și friza, ca parte componentă a antablamentului, cuprinsă între arhitravă și cornișă, de obicei împodobită cu picturi, basoreliefuluri, caneluri ș.a. Friza poate reprezenta un ornament în formă de bandă orizontală cu picturi sau reliefuluri al unei săli sau chiar un sistem complex de ornamentare care presupune desfasurarea în flux continuu pe orizontala a compoziției iconografice sau a motivului

decorativ. Reliefurile stucco și frizele reprezintă dovezi ale proceselor culturale ale diferitelor grupuri care s-au dezvoltat de-a lungul timpului. Reliefurile și frizele sunt constituite din stuc modelat produse prin practicile tehnologice (diferite cronologic și geografic), în funcție de disponibilitatea resurselor geologice, și la nivel regional, în funcție de diferitele culturi. Cu toate acestea, conservarea lor implică o provocare serioasă pentru profesioniștii din domeniu, preocupați de salvarea lor. Și la acest capitol trebuie luate în considerare procesele de degradare, responsabile major de deteriorarea ireversibilă a stucaturilor [3].

Degradarea materialelor derivă nu numai din condițiile de mediu tipice unui anumit climat, dar și de lipsa de întreținere și protecție, abandon, jafuri, corelate cu resursele umane și financiare limitate și programele de conservare și restaurare pe termen lung.

Procesul de deteriorare și alternative de conservare ale stucaturilor

Deteriorarea stucaturilor este rezultatul interacțiunii diferiților factori de mediu și culturali. Efectele variază de la un amplasament la altul, și chiar în interiorul aceleiași clădiri sau la aceeași caracteristică decorativă. În cele mai multe cazuri, umiditatea este un factor esențial, deoarece generează procese mecanice și chimice care conduc la pierderea de material, diminuarea rezistenței și dezintegrarea materialului component. De asemenea, umiditatea stimulează cristalizarea sărurilor și generează condiții pentru dezvoltarea de microorganisme și vegetație. Activitatea umană generează o deteriorare intensă a stucaturilor monumentelor și clădirilor de patrimoniu, prin creșterea numărului de vizitatori și prin modificări și transformări ale mediului, cum ar fi despădurirea, care conduce la modificarea condițiilor climatologice, ploii acide, vibrații, etc.[4]

Din păcate, o parte din efectele de degradare pot fi atribuite și acțiunilor anterioare de conservare, de întreținere sau re-valorificare, multe din astfel de intervenții fiind realizate cu tehnologia și materialele disponibile la momentul respectiv, de cele mai multe ori fără o investigație a materialului de restaurare sau a compatibilității acestuia cu suportul pe care se afla stucatura [5].

Majoritatea intervențiilor efectuate astăzi, includ stabilizare structurală utilizând agenți de consolidare rapidă a suprafețelor, reparații, curățire mecanică și chimică, eliminarea sărurilor și microorganismelor, și, ocazional, restaurarea completă și refacerea integrală și parțială a pieselor afectate. Pentru consolidarea intervențională a stucaturilor, au fost utilizate diferite materiale, cum ar fi rășini acrilice (Paraloid B72, Primal AC33), sau amestecuri de mortare cu ciment. Rezultatele nocive ale acestor acțiuni au fost documentate de către diferiți autori [6]. Utilizarea cimentului sau rășini sintetice, au condus de asemenea la rezultate minime de restaurare și la o deteriorare ulterioară accelerată. Anumite suprafețe policrome au fost stabilizate cu alcool polivinilic înainte de acoperirea cu nisip și construirea zidurilor de sprijin cu mortar ciment. Conservarea stucaturilor reprezintă o provocare majoră pentru patrimoniul cultural actual.

În concluzie, un tratament de conservare nu trebuie să se desfășoare fără o analiză exhaustivă și o corectă caracterizare a soluțiilor și materialelor utilizate.

FORME DE DEGRADARE ALE MATERIALELOR SUPRAFETELOR ARHITECTURALE

Materialele de construcție de la suprafața arhitecturală a diverselor clădiri sunt susceptibile la fenomene de degradare, estetică și funcțională, după cum urmează:

a) Desprinderi ale tencuielilor sau suporturilor decorației murale de zidărie.

Degradarea poate exista numai între stratul de tencuială și zidărie sau/si uneori între multiplele straturi de tencuială. Ele pot fi desprinderi superficiale (max. 1mm) și burdușeli sau desprinderi grave, cu deplasarea în plan a tencuielilor, deformarea și fracturarea acestora. Cauzele desprinderii suportului sunt: umiditatea prin capilaritate și infiltrație conjugată cu migrarea și cristalizarea sărurilor, gelivitate, vicii de tehnică (preparare defectuoasă a suportului), mișcări seismice, lucrări necorespunzătoare privind structura arhitecturii, vibrații provocate prin explozii, trafic rutier.

b) Fisurile suportului, ce pot fi:

- fisuri ale stratului suport, ce implica dizlocări de natură structurală, ce nu poate depăși câțiva milimetri.
- crăpături ale suportului, ce implica dizlocări ale zidăriei cu o deschidere ce poate ajunge la câțiva centimetri;
- fisuri de contracție (cracluri), ce implica o rețea fină de fisuri care fac parte din aspectul specific al unei picturi murale.

c) Lacune

Sunt reprezentate prin discontinuități de diferite întinderi și profunzimi ale suprafeței stratului de tencuială sau suportului picturii murale.

d) Migrarea și cristalizarea sărurilor în interiorul stratului de tencuială.

Sărurile (azotați, sulfati, cloruri, carbonați) formate pe suprafețe cristalizează, în anumite condiții de temperatură și umiditate, iar eflorescențele pot fi solubile sunt pulverulente, ușor de îndepărtat, sub forma unor voaluri gri-albicioase, cu aspect microcristalin, care împiedică perceperea corectă a imaginii, sau greu solubile sau insolubile, ce sunt dure, greu de îndepărtat, sub forma unor voaluri gri-albicioase sau ca niște cruste de culoare albă până la gri închis, în funcție de impuritățile pe care le înglobează. Prezența lor face imposibilă perceperea imaginii de pe suprafețele afectate.

e) Fenomenul de îngheț-dezghet

f) Poluarea atmosferică în prezența umidității și a variațiilor de temperatură,

g) Viciile de tehnică

Acestea pot avea ca efect friabilizarea mortarului, rezultând o suprafață pulverulentă a tencuielilor, fără rezistență mecanică, cu lacune de mică profunzime, ușor sesizabile.

Acțiunea prelungită a factorilor menționați conduce la pierderea pe suprafețe mai mari a tencuielilor sau suportului picturii murale, atât la nivelul stratului *intonaco*, cât și al celui de *arriccio*.

h) Prezența unor tencuieli și corpuri străine necorespunzătoare

Acestea sunt provocate de intervenții de restaurare cu materiale incompatibile (cimenturi, materiale sintetice, mortare de ghips sau var cu structură inadecvată) sau de unele lucrări de amenajare improprii – reparații, instalații electrice, instalarea unor obiecte pe suprafața murală.

i) Depuneri de impurități

Acestea pot fi în strat continuu sau discontinuu, de grosimi variabile, transparente sau opace, pot favoriza unele reacții chimice sau atac biologic cu acțiune ireversibilă asupra suprafeței (stratul de culoare – în cazul picturilor murale). Pot fi neaderente (pulberi, fum, funingine, pânze de păianjeni) și aderente (fum, gudroane, excremente de păsări). Aceste depuneri sunt provocate de poluarea atmosferică, acțiuni de cult (ardere lumânări, candelă etc.), întreținere necorespunzătoare, catastrofe naturale sau artificiale (incendii, erupții, inundații) sau de excremente ale păsărilor.

j) **Degradări datorate acțiunii microorganismelor care se dezvoltă în anumite condiții:** umiditate, temperatură, lumină, poluare atmosferică [7-9].

Activitatea 2.2.

Dezvoltarea de noi solutii bazate pe nanomateriale (hidroxiapatita, HAp) pentru dezinfectie biologică a stucaturilor investigate.

Tehnici de conservare si restaurare stucaturi

Conservarea – restaurarea bunurilor de patrimoniu este o obligație legală iar conceptele de conservare și restaurare sunt definite de un ansamblu de legi, din care menționăm Legea 182/2000 republicată în 2008, cu privire la patrimoniul cultural național mobil și Legea 422/2000 republicată în 2006, cu privire la patrimoniul național imobil, acestea descriind următorii termeni: *conservarea preventivă*, *conservarea curativă* și *restaurarea*.

Conservarea preventivă reprezintă ansamblul de măsuri indirecte ce au rolul de a întârzia sau preveni deteriorarea bunurilor culturale prin crearea condițiilor optime de preservare a acestora într-un mod compatibil cu rolul lor social; aceasta include măsurile privind stocarea, expunerea, manipularea și transportul bunurilor culturale.

Conservarea efectivă constă în acțiunea directă întreprinsă asupra bunului cultural în scopul înlăturării degradărilor prezente și a întârzierii posibilelor degradări viitoare.

Restaurarea este o acțiune ce se exercită pentru a face comprehensibil un obiect deteriorat sau degradat prin pierderi minime din integritatea fizică, istorică și estetică.

Activitatea de restaurare este întotdeauna asociată celei de conservare ce cuprinde un ansamblu de măsuri luate înaintea restaurării, în timpul restaurării sau după aceasta pentru prevenirea, încetinirea, sau stoparea fenomenelor de degradare, deci o preservare cât mai lungă a obiectului restaurat.

Parte experimentală

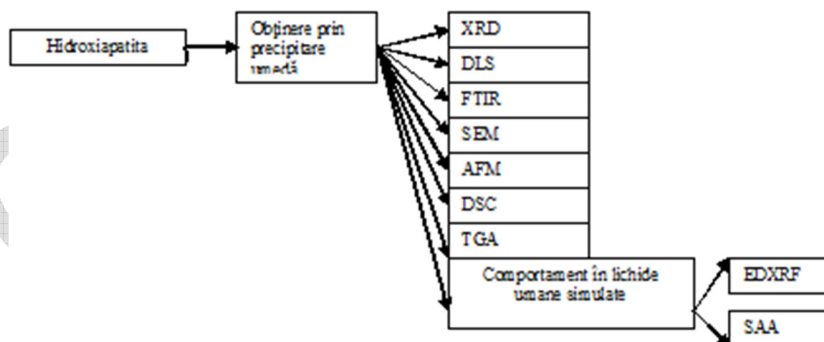


Fig.1. Schema tehnologică de preparare și caracterizare HAp

1.2.3.1. Hidroxiapatita - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Este un constituent anorganic și are formula chimică $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Are tendința de a forma compuși nonstoichiometrici prin substituții cu diferiți anioni și cationi sau prin apariția unor defecte în rețea. Dintre fosfații prezenți în cantități foarte mici în oase precum: pirofosfatul de calciu (CPP; $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), fosfatul tricalcic (TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) și fosfatul tetracalcic (TTCP; $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$), hidroxiapatita este cea mai puțin solubilă și se descompune la temperaturi cuprinse între 800-1200°C, în funcție de modul de obținere [10].

Hidroxiapatita are o celulă hexagonală, iar parametrii rețelei sunt: $a = 0,942 \text{ nm}$ și $c = 0.688 \text{ nm}$. Ținând cont de parametrii rețelei și de simetria ei, celula este considerată a fi dispusă de-a lungul axei c .

Cationii de calciu se găsesc în două tipuri de simetrii, care se intercalează:

- Ca(I) : pe baza celulei elementare și la $\frac{1}{2}$ din înălțimea laturii,
- Ca(II) : la $\frac{1}{4}$ și $\frac{3}{4}$ din înălțimea laturii celulei elementare.

Metode de sinteză a hidroxiapatitei

Metodele de sinteză a hidroxiapatitei prezentate în literatura de specialitate sunt: metoda chimică umedă, metoda în soluții apoase, metoda sol-gel, metoda iradierii cu microunde, metoda înghețării uscate, metoda mecano-chimică, metoda emulsiei, metoda spreierii, metoda precursorului de hidroliză [11-15].

Un produs stoechiometric și bine cristalizat se poate obține prin metode umede, la temperaturi relativ ridicate și timp de tratament termic lung necesar pentru sinteză. Cristale de dimensiuni nanometrice pot fi obținute la temperaturi mai mici de 100°C , cu precipitarea în formă de ace, tije sau particule echiaxiale [16]. O metodă comună de sinteză a hidroxiapatitei prin precipitare este utilizarea azotatului de calciu și fosfatului de amoniu, în prezența hidroxidului de amoniu [17].



Tehnicile hidrotermale dau pulberilor de hidroxiapatită un grad ridicat de cristalinitate și o stoichiometrie mai bună având o distribuție largă a dimensiunilor de cristale.

Cinetica descompunerii precursorului de hidroxiapatită dintr-un derivat sol-gel aplicată pentru mai multe viteze de încălzire, a fost o preocupare a lui Ben-Nissan și a colaboratorilor săi [18]. Rezultatele obținute de ei, au arătat faptul că hidroxiapatita are o energie de activare de două ori mai mică pentru procesul de cristalizare sol-gel, comparativ cu cristalizarea din faze amorfe de fosfat de calciu, obținute ca rezultat al procesului de pulverizare prin plasmă. S-a observat formarea cristalelor de hidroxiapatită sub formă de discuri, iar morfologia cristalelor se datorează atât a precursorului, dar mai ales al procesului de descompunere termică.

P. Sepulveda s-a ocupat de evaluarea în vivo a spumelor de hidroxiapatită. Corpurile macroporoase de hidroxiapatită cu o porozitate de aproximativ 85-90%, au fost produse prin spumarea suspensiilor ceramice și întărire pe suporturi de gel. Consolidarea matricilor s-a realizat la o temperatură de 1350°C pentru 2 ore. Procesul a condus la obținerea unor compuși noncitotoxici cu diferite fracțiuni de porozitate, duritate acceptabilă și pori sferici deschiși [19].

Rezistența la fracturi a ceramicilor din hidroxiapatită prezintă valori mici în raport cu cerințele clinice, de aceea s-au efectuat numeroase studii în scopul investigării durității materialelor ceramice. O metodă de îmbunătățire a durității materialelor ceramice este de a întări matricea ceramică prin adăugarea de fibre scurte sau fulgi. În prezent, diferite materiale precum SiC , C , Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 și fibre metalice au fost aplicate în studiul ceramicilor cu HAp.

Tot în literatura de specialitate s-a arătat faptul că forma cristalelor de HAp tinde să devină aciculară în condiții hidrotermale, din păcate, este dificil de obținut un cristal care posedă o morfologie controlată.

S-a analizat o metodă hidrotermală de sinteză a hidroxiapatitei prin încălzirea unui precipitat format din amestecarea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ cu apă distilată, într-un reactor hidrotermal la o temperatură de 200°C , timp de 24-72 ore. În urma reacției solide a acestor precursori în anumite rapoarte molare și prin tratare termică conform unei scheme bine stabilite, se poate obține hidroxiapatită pură [20].

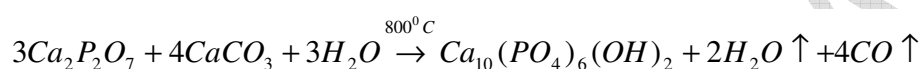
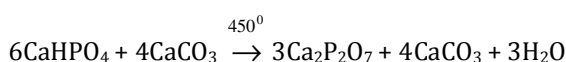
Park a sintetizat hidroxiapatita sub formă de fulgi prin hidroliza α -TCP în condiții controlate de pH. Pe măsură ce compoziția chimică s-a apropiat de stoechiometrie și a devenit o structură aglomerată mergând

pană la o ceramică densă, stabilitatea termică a HAp sintetice a crescut, iar particulele devenite elipsoidale au prezentat stabilitate termică mai mare decât cele sub formă de fulgi.

Reacții în fază solidă

Această metodă constă în tratarea termică a unui amestec stoichiometric de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în prezența vaporilor de apă.

Dacă se utilizează pulberi de fosfat dibazic de calciu CaHPO_4 și carbonatul de calciu CaCO_3 , reacțiile de obținere a hidroxiapatitei sunt:



Reacții de coprecipitare

Prin această metodă hidroxiapatita se sintetizează din soluții, în apă distilată, din $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, sau $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sau H_3PO_4 și CaCl_2 sau $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sau $(\text{CaH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$. Cristalinitatea HAp obținută prin această metodă crește odată cu creșterea temperaturii de reacție. Pentru valori mai mici de 80°C , cristalinitatea este foarte slabă iar pentru valori cuprinse între 80 - 100°C , cristalinitatea este ridicată. Datorită structurilor obținute la diferite rapoarte Ca/P, pot apărea cu ușurință substituții cu specii străine care intră în pozițiile grupărilor $[\text{PO}_4]^{3-}$ [21].

Reacții sol-gel

Metoda sol gel este una din metodele frecvent utilizate pentru sinteza hidroxiapatitei. Ea pornește de la reactivii inițiali CaO și H_3PO_4 și în funcție de raportul Ca/P și temperatura de reacție, se formează unor compoziții care pot avea una sau două faze diferite. De exemplu după calcinare la 800°C pentru un raport Ca/P=1,67 uscată la temperaturi de 23 și 50°C , se obține o compoziție formată din două faze HAp și $\beta\text{Ca}_3\text{P}$, în schimb pentru 80°C la același raport Ca/P se obține o compoziție formată din singura faza de HAp [22].

Reacții hidrotermale

Reacțiile hidrotermale decurg în soluții apoase, la temperaturi și presiuni crescute ($> 100^\circ\text{C}$, $> 1 \text{ atm}$). Procesarea hidrotermală presupune un aport de energie suplimentar și deci atingerea echilibrului cu viteză ridicată, fără a fi necesară calcinarea. Producții de reacție obținuți prin această metodă, au un grad mare de cristalinitate.

Obținerea hidroxiapatitei prin metoda precipitării umede

În acest studiu, hidroxiapatita s-a obținut prin metoda chimică de precipitare modificată după Sung. Reactivii chimici comerciali (Chimreactiv, România) utilizați sunt: azotatul de calciu tetrahidrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și fosfatul dibazic de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ care au fost dizolvați separat în apă deionizată prin agitare. După care s-a adăugat soluția apoasă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ peste soluția apoasă de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, și apoi agitat energetic la temperatura camerei pentru aproximativ 1h, până când s-a obținut un precipitat lăptos, oarecum gelatinos care la rândul lui a fost agitat pentru 1h cu scopul de a mări viteza de reacție și de a omogeniza amestecul. Amestecul astfel obținut a fost sinterizat la 100°C timp de 24 de ore. După care precipitatul a fost

spălat și filtrat pe un filtru de sticlă. După filtrare, produsul compactat lipicios a fost uscat într-o etuvă la o temperatură de 80°C.

În figura III.1 este prezentat fluxul tehnologic de obținere a pulberii de hidroxiapatită prin precipitare umedă.

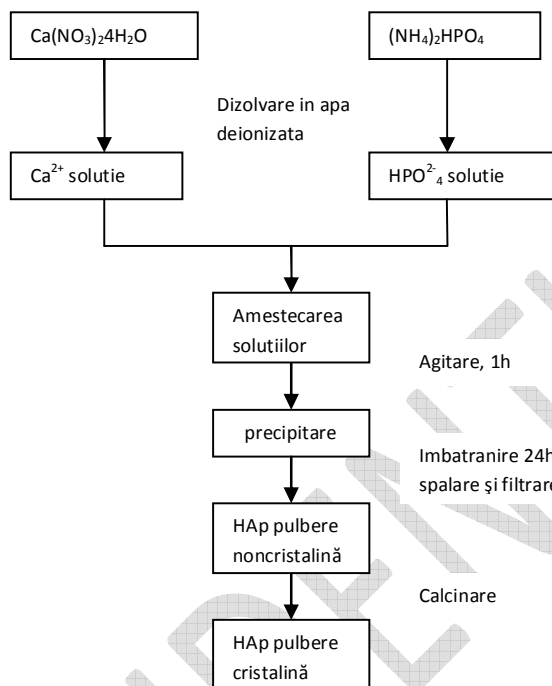


Figura 2. Fluxul tehnologic de obținere a pulberii de HAp prin precipitare umedă (Monmaturapoj N, 2008)

Apoi pulberea uscată a fost mojarată într-un mojar cu pistil și apoi calcinată într-un creuzet de alumina la trei temperaturi diferite și anume la 800°C, 1000°C și 1200°C pentru 1h conform tabelului de mai jos.

Tabelul 1. Parametrii de sinteză pentru hidroxiapatită

Metoda	Proba	Temperatura de calcinare (°C)	Concentrația reactanților $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (M)
Reflux după amestecare	HAp 1	800	0.1:0.06
Reflux după amestecare	HAp 2	1000	0.1:0.06
Reflux după amestecare	HAp 3	1200	0.1:0.06

Din rezultatele obținute prin varierea temperaturii de calcinare și menținând aceleași concentrații molare și aceeași metodă de reflux după amestec, cele mai bune rezultate s-au obținut la temperatura de 1000°C, deoarece numai la această temperatură s-a obținut hidroxiapatita ca fază unică.

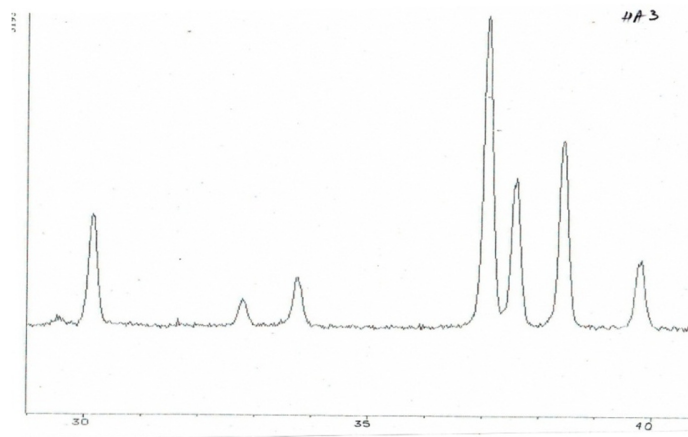


Figura 3. Maximele de difracție a razelor X pentru pulberea de HAp 3, calcinată la 1200°C cu menținere 1 h

Difracția de radiație X este o tehnică de analiză recomandată la verificarea compoziției fazelor în cazul pulberilor de hidroxiapatită, așa cum reiese din standardul ASTM F1185-88.

Identificarea fazelor prezente în structura pulberilor s-a realizat prin compararea rezultatelor obținute în urma analizelor de difracție cu datele prezente în standardele internaționale. Cele mai importante standarde au fost ICDD-JCPDS-PDF2; 9-432, pentru hidroxiapatită.

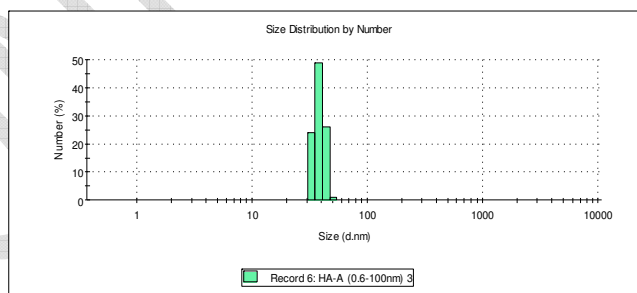


Figura 4. Distribuția granulometrică a nanoparticulelor de HAp prin număr

Spectrele FTIR ale hidroxiapatitei sintetizate au pus în evidență existența benzilor de absorbție specifice: la 3573-3570cm⁻¹ un pic ascuțit corespunzător vibrației OH⁻ de întindere, la 3432cm⁻¹ un pic mai larg corespunzător vibrației OH⁻ din apa de hidratare, la 1632-1629cm⁻¹ un pic corespunzător vibrației -OH din apa adsorbită, la 1090cm⁻¹, 1050-1044cm⁻¹, 961-962cm⁻¹, 600-601cm⁻¹ și 571cm⁻¹ picuri corespunzătoare vibrației grupării -PO₄³⁻ și la 632cm⁻¹ un pic corespunzător vibrației -OH. La numărul de undă 2003cm⁻¹ apare un pic splitat, multiplu, corespunzător CO₂ adsorbit din atmosferă, ca în figura 5

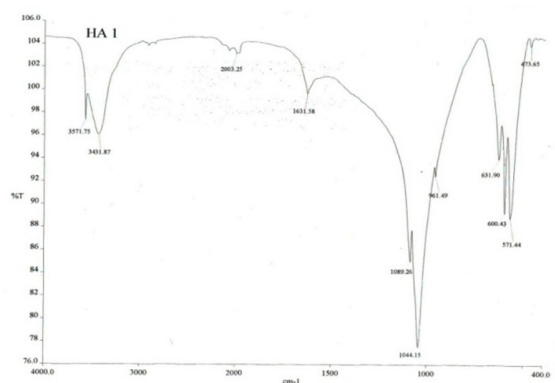


Figura 5. Spectrul FTIR al HAp

Din analiza prin microscopie electronica cu baleiaj, se pot distinge microporozități ($<10\ \mu\text{m}$), care permit difuzia ionilor și a fluidelor din macroporozități ($100\text{-}600\ \mu\text{m}$) și pot favoriza colonizarea celulară. Macroporozitățile dau proprietăți osteoconductive ceramicelor., Fig.6

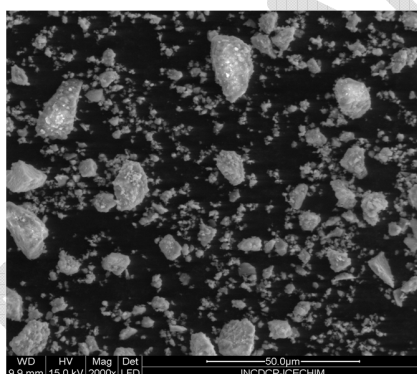


Figura 6. Microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de HAp calcinată la 1000°C , 2000 X.

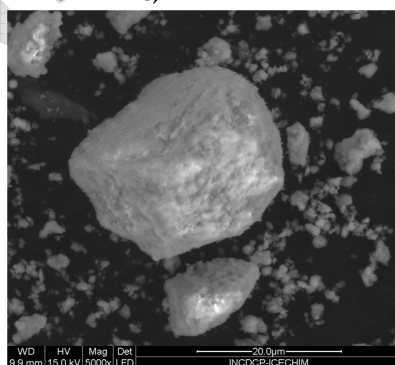


Figura 7. Microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de HAp calcinată la 1000°C , 5000 X

Imaginile SEM ale cristalelor crescute prezintă multe aglomerări aproximativ sferice și puține cristalite de $0,1\ \mu\text{m}$. Morfologia hidroxiapatitei a fost determinată prin microscopie electronică cu baleiaj luând în considerare caracteristicile fizice ale particulelor. În figurile 7 și 8 sunt prezentate imaginile SEM tot pentru pulberile de hidroxiapatită calcinate la 1000°C , la alte mărituri.

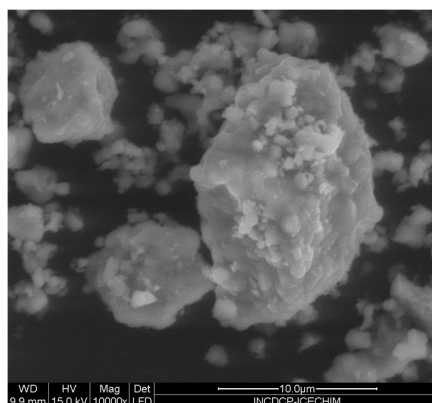


Figura 8. Microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de HAp calcinată la 1000°C, 10000 X

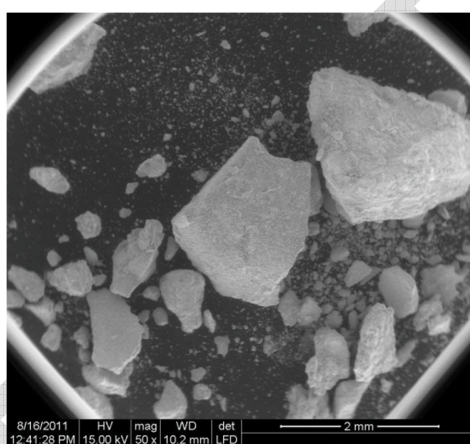


Figura 9. Microscopie electronică cu baleiaj a pulberii de HAp calcinată la 1000°C, mărire 50 X.

În figura 9 se pot observa cristale de dimensiuni mici (<100 nm), în particule aglomerate cu granulația uniformă și cu o distribuție limitată care corespunde unei pulberi de HAp cu cristalinitate îmbunătățită, mai ales pentru proba calcinată la 1000°C pentru 1h.

Spre deosebire de microscopia electronică prin baleiaj (SEM), microscopul de forță atomică (AFM) poate măsura, pe toate cele trei direcții (x, y, și z) la o singură scanare. Topografia de suprafață 3-D a fost înregistrată pe o suprafață de 0.5-0.5 mm².

Comparativ cu datele din literatură existente [23] hidroxiapatita prezintă o orientare în planul y. În această teză pentru hidroxiapatita studiată, se poate observa o creștere a grăunților care au loc orientate după axa z. [24], Fig.10.

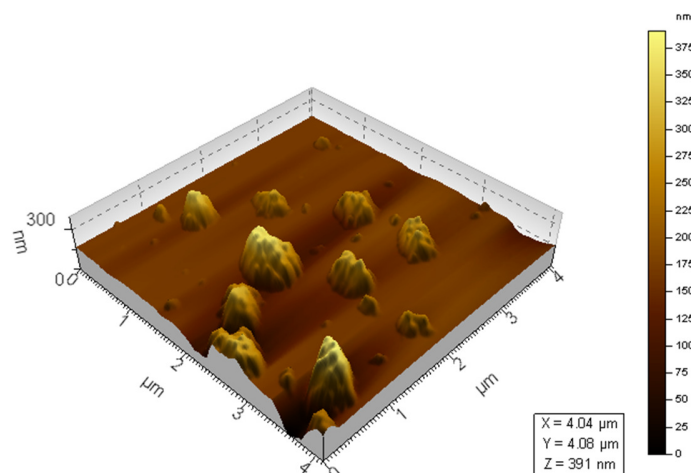


Figura 10. Reprezentarea 3-D a grăunților de hidroxiapatită obținute prin precipitare umedă

Activitatea 2.3.

Noi soluții tehnice și științifice pentru conservarea preventivă a decoratiunilor și stucaturilor interioare și exterioare, bazate pe un sistem nanocompozit bazat pe HAp, alte minerale sau nanoparticule de argile încorporate în carboximetilceluloza (CMC) polimer. Optimizarea materialelor originale și transpunerea lor în tehnica de restaurare

Pentru rețeta de conservare, s-a folosit hidroxiapatită (HAp) sub formă de nanoparticule preparate prin măcinarea unei pulberi hidroxiapatite într-un vas vibrator, până la atingerea sau o dimensiune de aproximativ 30 nm. Aceasta a fost amestecată cu o soluție de carboximetil-celuloza (CMC), în isopropylalcool 50%: 50% (procente de masă), și suspensia obținută se aplică pe suprafața pietrei deteriorate. Prin utilizarea carboximetilceluloza (CMC), o activare a hidroxiapatitei (HAp) este destinată prin consolidarea legăturii electrostatice și de hidrogen între cele două componente, în scopul de a obține o hârtie suprafețe de nivelare unde este aplicată această suspendare. În general, HAp are atomi de hidrogen legați la un atom de oxigen. Pe de altă parte, grupările funcționale care conțin perechi de ioni cu sarcină pozitivă calciu și grupurile de șase atomi de sarcină negativă oxigen asociate cu tripleți cristal fosfat, generatoare cristale hexagonale cu o formă de coloană cu Ca: P = 1.67. Ionii Ca, P și grupările hidroxil, sunt situate pe suprafața HA. La contactul cu CMC are loc o atracție electrostatică între Ca^{2+} + ionii de HAp cu anionii carboxil, din structura CMC, care nu este o interacțiune clasic schimb ionic, fiind mai intensă într-un mediu acid [25]. The hidrogen între CMC cu HA în această compoziție este vizibilă în spectrele FTIR prin lărgirea benzilor grupare OH ($3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). Prin stabilire această compoziție pe hârtia cu aciditate ridicată (pH 4.5), legarea celor două componente electrostatice vor fi favorizate, de asemenea, fiindcă datorită pH acid, Ca^{2+} + ioni situate pe suprafața de HA vină în contact cu -COO^- anioni de la suprafața CMC. Link-ul electrostatic dintre aceste două componente este stabilizarea și neutralizarea pH-ul de hârtie în cazul în care este pulverizat (vizibil la 1460 cm^{-1} bandă a spectrului de frecvențe FTIR, atribuite pereche ionică $\text{-Ca}^{2+} + \text{COO}^-$). Din acest motiv, CO_2 atmosferic are capacitatea de a reacționa cu nici unul dintre aceste două componente, riscul de transformare a hârtiei de pH din intervalul de bază la un acid, este practic nulă.

Depunerea pe suprafețe implică legăturile de hidrogen dintre atomii H și grupările OH existente în structurile celor două componente, precum electrostatic legare a celor două componente favorizate de mediu acid a hârtiei (pH 4.5), deoarece în domeniul pH-ului acid, Ca^{2+} ioni situate pe suprafața HA vin în contact cu ionii COO^{2-} din suprafața CMC, formând ioni perechi $\text{COO}^{2-}\text{Ca}^{2+}$. Din acest motiv, CO_2 atmosferic are capacitatea de a reacționa cu nici unul dintre aceste două componente, riscul de transformare a hârtiei de pH din intervalul de bază la un acid, este practic nulă. Soluția de realizare a patch-ului nu poate fi divulgată în prezentul material întrucât va constitui un viitor brevet de invenție.

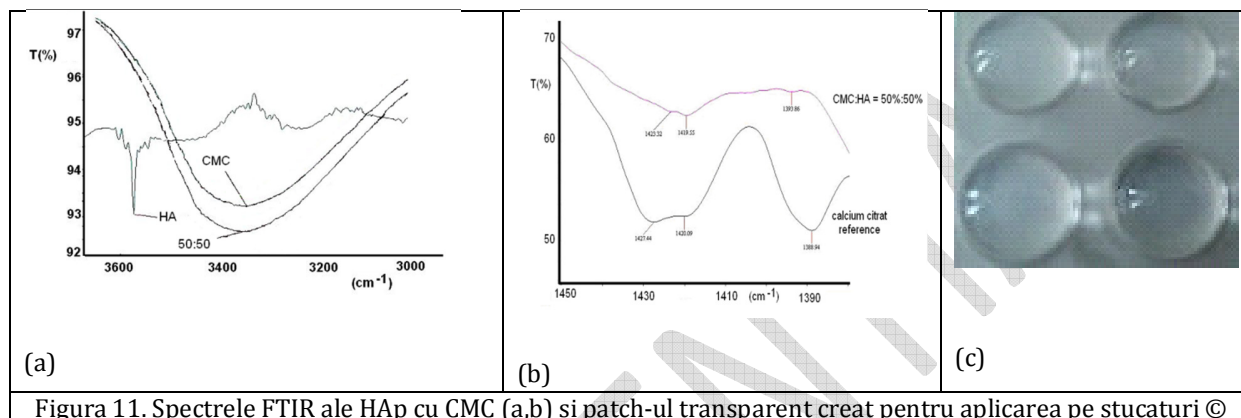


Figura 11. Spectrele FTIR ale HAp cu CMC (a,b) și patch-ul transparent creat pentru aplicarea pe stucaturi ©

Realizarea practică de stucaturi în laborator

S-au utilizat două tipuri de gips: unul de modelaj și unul de zidărie. După analiză prin XRD, s-a demonstrat că cele două tipuri de gips au aceeași compoziție, Fig. 12.

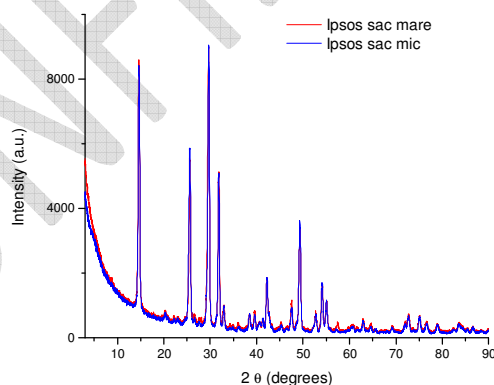


Fig.12. XRD pentru cele două tipuri de gips.

Cele două rețete de stucaturi au fost:

1. Gips modelaj: apă = 50:50 p
2. Gips modelaj: var: apă = 53:27:3 p
3. Aspectul celor două tipuri de stucaturi este reprezentat în Figura 13.



Figura 13. Stucaturi model

Analiza prin difracție de raze X, a maritorilor utilizati la realizarea stucaturilor este prezentata in Fig.14 si 15.

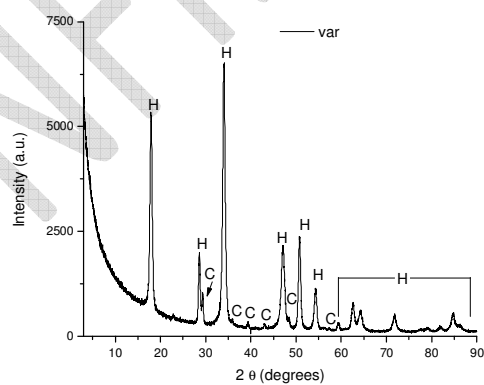


Fig.14. XRD pentru var

Unde: H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 00-044-1481; C - Calcite - 00-001-0837; Cei doi martori suprapusi:

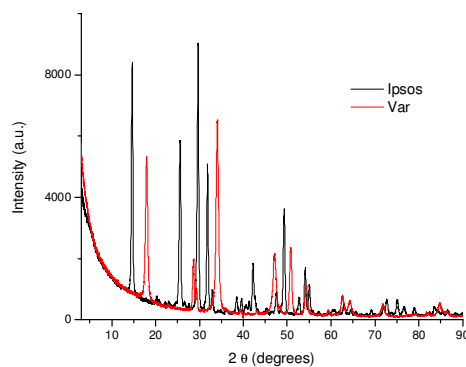


Fig.15. XRD pentru var si ipsos

Analiza prin difracție de raze X, a celor doua tipuri de stucaturi, tratate termic la 200, 250 si 300 C, este prezentata in figura 16.

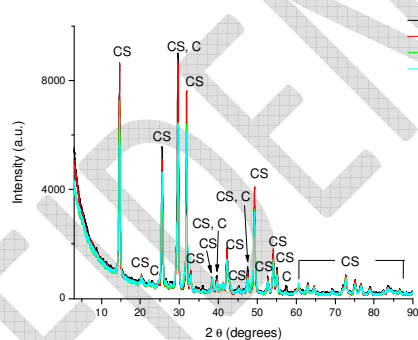


Figura 16. XRD a setului 1 de probe

Unde: S0 – proba martor (ipsos); S1 – proba 200 C 2h; S2 – proba 250 C 2h; S3 – proba 300 C 2h; CS- calcium sulfate(VI) hemihydrate, 01-076-6905; C – calcite, 00-001-0837. Pentru setul 2 de probe, inclusiv proba de var si rezultatele sunt prezentate in figura 17.

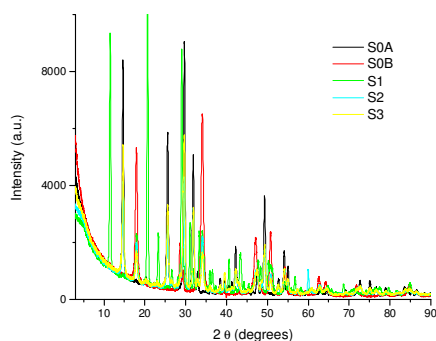


Fig.17. XRD la probele cu martori.

unde: S0A – proba martor (ipsos); S0B – proba martor (var); S1 – proba 200 C 2h; S2 – proba 250 C 2h; S3 – proba 300 C 2h. Fara martori, Fig.18.:

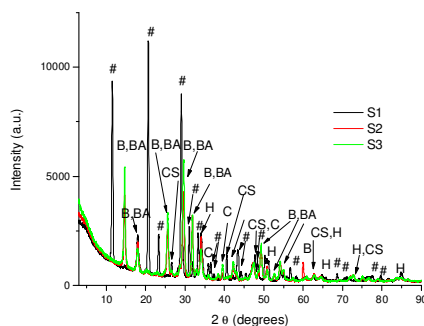


Fig.18. XRD pentru setul 2 de stucaturi tratate termic

- Calcium Sulfate Hydrate - 01-078-6179; B - Bassanite - 01-080-7957; BA- Calcium Sulfate Hydrate-01-081-1848 ; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -00-044-1481; CS - Calcium sulfate(VI) hemihydrate -01-076-6905; C - Calcite -00-001-0837; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - 00-044-1481; # - Calcium Sulfate Hydrate- $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$, 01-078-6179; B - Bassanite- $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, 01-080-7957; BA- Calcium Sulfate Hydrate- $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ - 01-081-1848; H - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -00-044-1481; CS - Calcium sulfate(VI) hemihydrates (beta- $(\text{Ca}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$)-($\text{Ca}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$, 01-076-6905; C - Calcite - CaCO_3 , 00-001-0837

Activitatea 2.4.

Obținerea unei tehnici de conservare prototip pentru restaurare

Gipsul (sulfat de calciu dihidrat) este un mineral cristalin, care are formula chimică a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ și este un sulfat de calciu (79,1%), cu apă 20,9% chimic legat. O cantitate mică de apă liberă poate exista în acest compus [26,27]. Netratat termic, gipsul este chimic foarte stabil. Prin încălzire lentă, cristalele de gips suferă o schimbare de fază într-o formațiune ortorombică, chiar înainte de eliberarea de apă legată chimic, Figs.19a, b.,

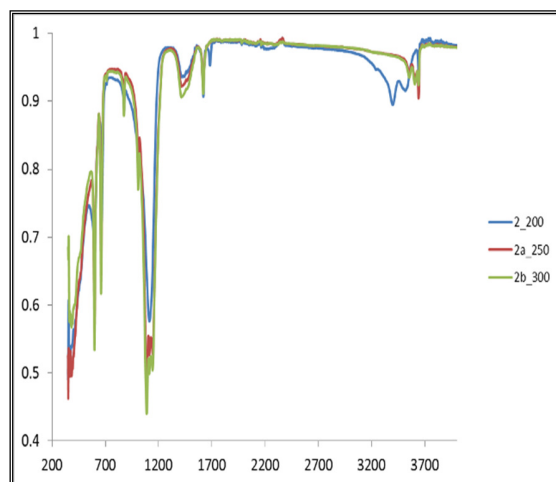
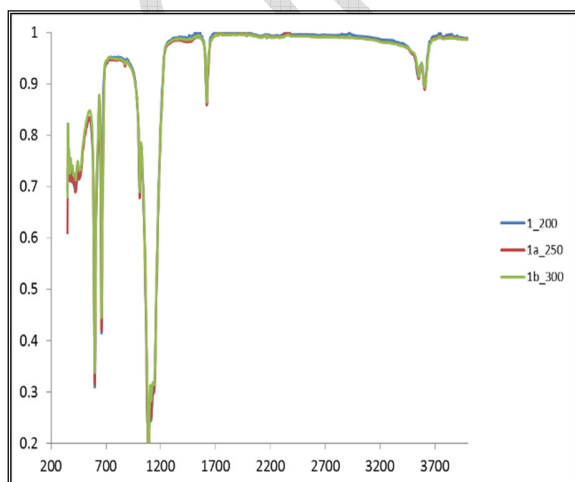


Fig.19. Spectrele FTIR a probe 1st set (a-stanga) și probe setul 2 (b-dreapta)

Prin incalzire la peste 80°C, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se transforma in $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ hemihidrat (Bassinite), (proces cunoscut sub numele "calcinare" [2-30]. In intervalul 98-130 °C, gipsul este transformat complet la hemihidrat [10]. În intervalul de la 98 -130°C, gipsul este transformat in totalitate in hemihidrat [31]. Există două forme de hemihidrat: alfa la $T < 110^\circ \text{C}$, si beta ($T > 110^\circ \text{C}$ pana la 115°C) [32,33]. Atunci când este supus la încălzire suplimentară (mai mare de 130 °C, forma beta suferă o descompunere termică și formează forma alfa hemihidrat (αCaSO_4). ($0,5 \rightarrow 0,001$) H_2O . La temperaturi mai ridicate decât 200 °C anhidratul solubil se transforma progresiv in anhidrat insolubil ($\beta\text{-CaSO}_4 \cdot < 0.001 \text{H}_2\text{O}$) [34].

Măsurătorile colorimetrice (CIELAB) au fost efectuate pentru a verifica modificarea culorii probelor (ΔH si ΔC), corelate cu diferența colorimetrica generala între probe. Prin masurarea ΔE^* : diferența dintre probe tratate și netratate, iar rezultatele au indicat: proprietățile de culoare sunt în relație directă cu îmbătrânirea, adică, luminozitatea scade culoarea stucului și nuanța este modificata ușor catre rosu.

Rezultate pentru stuc 1:

1_200 °C: $\Delta L = 0.59$; $\Delta C = 0.27$; $\Delta H = 0.14$ and $\Delta E = 0.66$;

1_250 °C: $\Delta L = -0.66$; $\Delta C = 0.12$; $\Delta H = 0.30$ and $\Delta E = 0.73$;

1_300 °C: $\Delta L = 0.05$; $\Delta C = 0.12$; $\Delta H = 0.94$ and $\Delta E = 0.95$;

Din calculul, au fost observate următoarele rezultate pentru stuc 2:

2_200 °C: $\Delta L = -7.00$; $\Delta C = 0.55$; $\Delta H = 0.56$ and $\Delta E = 7.04$;

2_250 °C: $\Delta L = 1.20$; $\Delta C = -0.75$; $\Delta H = 0.62$ and $\Delta E = 1.55$;

2_300 °C: $\Delta L = 0.49$; $\Delta C = -0.64$; $\Delta H = 1.11$ and $\Delta E = 1.37$;

Creșterea L de la valori negative la cele pozitive a demonstrat ca există o variație de temperatura care a indus modificari structurale dar si ca exista o usoara modificare de croma. Chroma (C^*) se schimbă de la pozitiv la valori negative, și tonul (H^*) creste usor si constant. Toate aceste rezultate sunt în concordanță cu datele din literatură [35] si demonstreaza efectele structurale si estetice distructive ale temperaturii asupra stucaturilor.

Pentru testarea unui material si a unei metode de curatare a stucaturii model, am utilizat HAp in suspensie 1% apa, si aspectul stucaturii inainte si dupa tratare este vizualizat mai jos: Fig. 20.



Fig.20. Modificarea de culoare la o stucatura netratata (stanga) si tratata (dreapta)

Se observa clar vizual aspectul mult mai curat al stucaturii dupa tratarea cu HAp aplicat prin sprayere pe suprafata.

De asemenea au fost testate populatiile de *Penicilium* si au fost realizate teste preliminare de distrugere a populatiilor microbiene, Fig.21. Reducerea *Penicilium* = 97,2% dupa 72h de la tratarea cu HAp 1%

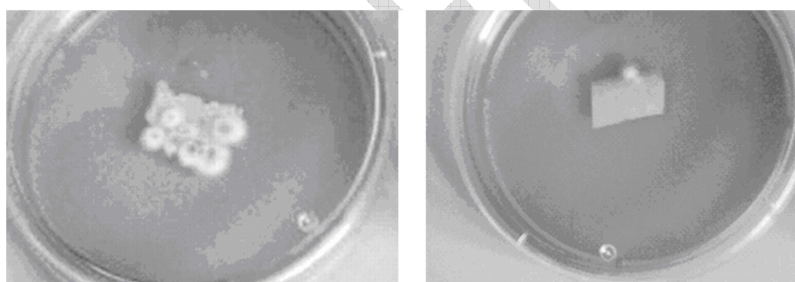


Fig.21. Distrugerea *Penicilium* dupa 72 de ore de la tratarea stucaturii cu HAp 1%

Consideram ca prin experimentele efectuate, proiectul prezent este unicat in Romania si constituie o baza reala de documentare si metoda de conservare si restaurare a stucaturilor si decoratiunilor de fatada, cu reale posibilitati de aplicare in practica conservativa.

Bibliografie

1. Gian Piero Lignola, Gaetano Manfredi, ***Case study- A combination of NDT methods for the restoration of monumental facades: The case study of Monte di Pietà (Naples, Italy)***, Journal of Cultural Heritage 11 (2010) 360-364
2. A.Z. Miller P. Sanmartín b, L. Pereira-Pardo, A. Dionísio, C. Saiz-Jimenez c, M.F. Macedo d, B. Prieto, ***Bioreceptivity of building stones: A review***, Science of the Total Environment 426 (2012) 1-12
3. Franco Sandrolini¹, Elisa Franzoni ***Characterization procedure for ancient mortars' restoration: The plasters of the Cavallerizza courtyard in the Ducal Palace in Mantua (Italy)***, Materials characterization 61 (2010) 97 - 104

4. Ilaria Nardini, Elisabetta Zendri, Guido Biscontin, Sara Riato, **Composition and technology of historical stuccoes coming from Grimani Palace in Venice (Italy)**, Journal of Cultural Heritage 8 (2007) 61e64
5. P. Lopez-Arce, J. Garcia-Guinea, D. Benavente, L. Tormo, E. Doehne, **Deterioration of dolostone by magnesium sulphate salt: An example of incompatible building materials at Bonaval Monastery, Spain**, Construction and Building Materials 23 (2009) 846–855
6. Daniel Schávelzon La Conservacion Del Patrimonio Cultural En America Latina Restauración de edificios prehispánicos en Mesoamérica: 1750-1980;
7. Luciano Cedillo Alvarez, La Conservación en zonas arqueológicas : tres decadas de trabajo, 1991 Mexico, D.F. : Talleres Gráficos "Escorpio")
8. Anna Klisin, ska-Kopacz Renata Tišlova **Effect of hydrophobization treatment on the hydration of repair Roman cement mortars**, Construction and Building Materials 35 (2012) 735–740
9. Enrico Quagliarini, Gian Marco Revel, Stefano Lenci, Elena Seri, Alfonso Cavuto, Giuseppe Pandarese **Historical plasters on light thin vaults: State of conservation assessment by a Hybrid ultrasonic method**, Journal of Cultural Heritage 15 (2014) 104–111
- [11] Aizawa T., Kaneko T, Yajima H, Yamada S, Sato Y, Kanda Y, Kanda S, Noda M, Kadowaki T, Nagai M, Yamauchi K, Komatsu M and Hashizume K, Rapid oscillation of insulin release by the rat pancreatic islets under stringent Ca^{2+} -free conditions, Journal of Endocrinology (2000) 166, 545–551;
- [12] Anderson D., Hastings GW., Morrey S., Rich C., Hydroxyapatite ceramic coatings. In: Bioceramics, vol 2 (Ed. Heimke G). Proceedings of the 2th International Symposium on Ceramics in Medicine, Heidelberg 1989:251;
- [13] Andronescu E., Ghițulică C., Voicu G., Stoleriu Șt., Nanopulberi și materiale ceramice. Obținere și caracterizare, Ed. Politehnica Press, București, 2008;
- [14] ASTM A240,
- [15] Bogza E. S., Studii cinetice și de echilibru ale unor procese de reținere pe materiale apatitice, teză doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca, 2010;
- [16] Chai C. S., Ben-Nissan B., Bioactive nanocrystalline sol-gel hydroxyapatite, coatings, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 10 (1999) pp. 465±469;
- [17] A. A. Poinescu, R. M. Ion, R. I. Van Staden și alții, "Different microscopic characterization techniques on hydroxyapatite powder", JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Volume: 13, Issue: 2-4, Pp: 416-421, Published: MAR 2011, joam.inoe.ro/download.php?idu=2754
- [18] A. A. Poinescu, R.M. Ion, R. I. van Staden, et al., "Investigations on hydroxyapatite powder obtained by wet precipitation", ADVANCED TOPICS IN OPTOELECTRONICS, MICROELECTRONICS, AND NANOTECHNOLOGIES V, Book Series: Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, Volume: 7821, Pp: 78210B 1-6, DOI: 10.1117/12.882148, 2010, http://spiedigitallibrary.org/proceedings/resource/2/psidg/7821/1/78210B_1?isAuthorized=no
- [19] A. A. Poinescu, R. M. Ion, R. I. Van Staden și alții, "Different microscopic characterization techniques on hydroxyapatite powder", JOURNAL OF OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS, Volume: 13, Issue: 2-4, Pp: 416-421, Published: MAR 2011, joam.inoe.ro/download.php?idu=2754
- [20] Elliott, C. "The Effect of Heat on Gypsum." *The Chemical Trade Journal and Chemical Engineer*: 725-726,(1923).;
- [21] J. A. F. "Gypsum and Anhydrite and Their Products." Reports on the Progress of Applied Chemistry 1972, London, England: Academic Press, (1972).
- [21] Elliott, C. "The Effect of Heat on Gypsum." *The Chemical Trade Journal and Chemical Engineer*: 725-726,(1923).
- [22] Bensted, J. "Hydration of Portland Cement." Advances in Cement Technology, S. N. Ghosh, ed., New York, NY: Pergamon Press, 307-335, (1981);
- [23] Lea, F. M., and Desch, C. H. *The Chemistry of Cement and Concrete*, ed., New York, NY: Longmans, Green & Co., (1935).
- [24] (Daniel Schávelzon La Conservacion Del Patrimonio Cultural En America Latina Restauración de edificios prehispánicos en Mesoamérica: 1750-1980;
- [25] Bernardi, G. hidroxipatită Cromatografia de proteine , Methods Enzymol 22, 32-339 (1971)]
- [26] D. Robador a, F. Arroyo b, J.L. Perez-Rodriguez , Study and restoration of the Seville City Hall façade MConstruction and Building Materials 53 (2014) 370–380
- [27] F. Fatiguso, A. Sciotti, M. De Fino, G. De Tommasi, Investigation and conservation of artificial stone facades of the early XX century: A case study, Construction and Building Materials 41 (2013) 26–36,

- [28] Antonia Moropoulou, Kyriakos C. Labropoulos, Ekaterini T. Delegou, Maria Karoglou, Asterios Bakolas, Non-destructive techniques as a tool for the protection of built cultural heritage, *Construction and Building Materials* 48 (2013) 1222–1239
- [29]. **RA** Rampazzia,*, Biagio Rizzoa, Chiara Colombob, Claudia Contib, Marco Realinib, Ugo Bartoluccic, Maria Perla Colombinic, Andrea Spiriti d, Laura Facchin, **The stucco decorations from St. Lorenzo in Laino (Como, Italy): The materials and the techniques employed by the “Magistri Comacini”** *feronerie analytica chimica acta* 630 (2008) 91–100
- [30] Luisa Straulino a,*, Sergey Sedov b, Dominique Michelet c, Sandra Balanzario , Weathering of carbonate materials in ancient Maya constructions (Río Bec and Dzibanché): Limestone and stucco deterioration patterns *Quaternary International* 315 (2013) 87e100
- [31] Charola, A.E., G. Munich and S.A. Ceteno 2001 Conclusions and Recommendations Resulting from the Colloquium on Historic and Archaeological Mortars: Analysis and Characterization. *US/ICOMOS Scientific Journal III* (1): 15.
- [32] Hugues, J. and K. Callebaut 2000 Practical Sampling of Historic Mortars. In *Historic Mortars: Characteristics and Tests* (edited by P. Bartos, C. Groot and J. Hughes), pp. 17-26. RILEM Publications.
- [32] Matero, F. 2001 Colloquium on Historic Archaeological Mortars: Analysis and Characterization. Final summarizing discussions. *US/ICOMOS Scientific Journal III* (1): 14.
- [33] Thompson, M., and C. Groot 1999 RILEM TC Characterization of Old Mortars with Respect to Their Repair. In *The Use and Need for Preservation Standards in Architectural Conservation*, ASTMSTP 1355 (edited by L. Sickles-Travers), pp. 152-157. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania.
- [34] Van Balen, E., E.E. Toumbakari, M.T. Blanco-Varela, J. Aguilera, F. Puertas, A. Palomo, C. Sabbioni, C. Riontino and G. Zappa 1999 Environmental Deterioration of Ancient and Modern Hydraulic Mortars. European Commission, Environment R & D Programme, Directorate-General XII, Science, Research and Development.
- [35] RM Ion si altii, thermal and chromatic parameters as damaging indicators of stucco decorations, *sbmm*, 2013, 13(10)

Diseminarea rezultatelor

Articole ISI publicate (cu factor de impact)

1. **RM Ion**, Radu-Claudiu Fierăscu, Irina Fierăscu, Ioana-Raluca Bunghez, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Caruțiu-Turcanu, Sofia Teodorescu, Valentin Rădăitoiu, **Stone Monuments Consolidation with Nanomaterials**, *Key Engineering Materials Vol 660* (2015) pp 383-388
2. **R.M. Ion**, D. Turcanu-Caruțiu, R.C. Fierăscu, I. Fierăscu, I.R. Bunghez, M.L. Ion, S. Teodorescu, G. Vasilievici, V. Rădăitoiu, **Caosite-Hydroxyapatite Composition As Consolidating Material For The Chalk Stone From Basarabi-Murfatlar Churches Ensemble**, *Applied Surface Science*, 2015, doi:10.1016/j.apsusc.2015.08.196, **(Impact factor 2.771)**

Lucrari publicate in jurnale non-ISI

1. Rodica-Mariana ION, Aurora-Anca POINESCU, Sofia TEODORESCU, Raluca-Maria STIRBESCU, Radu-Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Mihaela-Lucia ION, **DEGRADATION OF WOOD DECORATIONS FROM 18TH CENTURY OLD HOUSES / The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
2. Rodica-Mariana ION, Mihaela-Lucia ION, Valentin RADITOIU, Ioan DARIDA, Dana POSTOLACHE, **NON-DESTRUCTIVE AND MICROANALYTICAL TECHNIQUES FOR COMPOSITION AND STRUCTURE IDENTIFICATION OF THE WALL MATERIALS FROM PALACE OF POTLOGI / The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**
3. Rodica-Mariana ION, Adrian RADU, Dana POSTOLACHE, Ioan DARIDA, Mihaela-Lucia ION, Radu-Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU, Sofia TEODORESCU, Raluca-Maria STIRBESCU **STRUCTURAL AND COMPOSITIONAL INVESTIGATIONS OF MOSAICO BIZANTINO DECORATION FROM PALACE OF CULTURE, IASSY / The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015**

4. Rodica-Mariana ION^{1,2}, Radu-Claudiu FIERASCU², Mihaela-Lucia ION³, Sofia TEODORESCU⁴, Raluca Maria STIRBESCU, THERMAL AND CHROMATIC PARAMETERS AS DAMAGING INDICATORS OF STUCCO DECORATIONS, The Scientific Bulletin of VALAHIA University – MATERIALS and MECHANICS – Nr. 10 (year 13) 2015
5. Rodica-Mariana Ion, Ioana-Raluca Suica-Bunghez, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Carutiu-Turcanu, [DEGRADATION OF CHALK STONES INDUCED BY FREEZE.THAW ACTION](#), The Xix-Th International Conference "Inventica 2015" June 24th-26th, 2015, Iasi, Romania, pp. 141-147

Capitole de cărți publicate la edituri internaționale recunoscute:

1. Rodica-Mariana Ion, Radu-Claudiu Fierăscu, Sofia Teodorescu, Irina Fierăscu, Ioana-Raluca Bunghez, Daniela Turcanu-Caruțiu, Mihaela-Lucia Ion, [Ceramic Materials Based on Clay Minerals in Cultural Heritage study](#), Intech, Croatia, 2015
2. Rodica-Mariana Ion, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, [Raman spectroscopy for non-destructive analysis of some pigments, glazes and coloured glasses](#), În: ArheoVest, Nr. III: [Simpozion ArheoVest, Ediția a III-a:] In Memoriam Florin Medeleț, Interdisciplinaritate în Arheologie și Istorie, Timișoara, 28 noiembrie 2015, Vol. 1: Arheologie, Vol. 2: Metode Interdisciplinare și Istorie, Asociația "ArheoVest" Timișoara, JATEPress Kiadó, Szeged, 2015, 576 + 490 pg. + DVD, ISBN 978-963-315-264-5; Vol. 2, p. 813-829.

Conferințe internaționale

1. RM Ion, [INNOVATIVE SOLUTIONS BASED ON NANOMATERIALS FOR PROTECTION AND CONSERVATION OF MONUMENTS SURFACE](#), Bramat 2015, Brasov, Romania
2. Rodica-Mariana Ion, Ioana-Raluca Bunghez, Sofia Teodorescu, Mihaela-Lucia Ion, Daniela Carutiu-Turcanu, [Degradation Of Chalk Stones Induced By Freeze.Thaw Action](#), Inventica, 2015, Iasi, Romania
3. Radu Claudiu Fierascu, Irina Fierascu, Rodica Mariana Ion, Marius Ghiurea, ["SIMULATED ARTEFACTS" IN BIODETERIORATION STUDIES: COMPARISON BETWEEN THE USE OF NATURAL EXTRACTS AND SYNTHESIZED MATERIALS AS ANTIFUNGAL AGENTS](#), PRIOCHEM 2015, Bucuresti

Proiecte depuse in 2015

Bulgarian-Romanian investigation on cultural sites, Competitie de proiecte transfrontaliere Romania-Bulgaria

Catalog de stucaturi, realizat 2015, 1000 exemplare, autori M.L.Ion, I.C.Anania.