Etapa intitulata "Noi soluţii tehnice şi ştiintifice pentru restaurare si conservare preventiva pe baza de nanomateriale" a avut ca activitati principale:

1. Proiectarea sintezei diferitelor tipuri de nanomateriale pentru conservarea monumentelor de piatra, urmarind dezvoltarea de materiale pentru conservare, oferind protecţie pe termen lung pentru monumente la interior si exterior, cu relevanţă specială pentru acoperiri transparente pe baza de apa, produse prin tehnici nano.
2. Cercetări asupra sintezei diferitelor tipuri de nanomateriale si interactiunea lor cu diferite pietre, in care s-a urmarit caracterizarea proprietatilor de baza ale diferitelor tipuri de nanomateriale sintetizate: spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, Marimea Şi analiza potentialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronica cu Transmisie (TEM), difractie de raze X (XRD), microscopie electronica de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferentială (DSC), microscopie de forta atomica (AFM).
3. evaluarea interacţiunii nanomaterialelor sintetizate cu diferite pietre: adâncimea de penetrare a tratamentului, modificari de tarie, de porozitate, de permeabilitate, schimbări în retenţia de apă şi caracteristici de absorbţie, modificari de culoare, ale expansiunii termice si de contractie.
4. Initierea procedurii legale pentru o companie start-up in vederea transferului de tehnologie în viitor si la alte site-uri arheologice şi a monumentelor de arhitectură din România.
5. Compania start-up va dezvolta, vinde si va efectua publicitate pentru conceptul de Turism virtual, pentru excursii prin muzee si prin proiecte online, bannere online, seminarii si va participa la licitatii pentru cadrul Turism Virtual organizat prin autoritatile de turism si asociatii de afaceri. Promovarea on-line a candidaturii monumentului Basarabi pe lista World Heritage UNESCO

Toate obiectivele au fost realizate in totalitate, atat prin rezultatele obtinute, prin diseminarea acestora cat si prin initierea infiintarii companiei start-up aferente proiectului.

Introducere

Starea actuală de conservare a multora dintre monumentele istorice de pe teritoriul românesc impune luarea unor măsuri, pentru stoparea procesului de degradare a acestora. Una din consecinţele degradării monumentelor istorice supuse complexităţii factorilor distructivi (condiţiile microclimatice, factorii biologici, poluarea atmosferică, factorul uman însuşi etc.) este pierderea caracteristicilor fizico-chimico-mecanice şi estetice ale materialelor liante aflate în structura acestor monumente. Situl arheologic Murfatlar-Basarabi se află pe malul drept al Văii Carasu, acum Canalul Dunăre - Marea Neagră, pe versantul nord-vestic al dealului Tibişir.

In iunie 1957 în cariera de cretă de la Basarabi în urma unor lucrări de exploatare, a fost descoperita prima bisericuţă, numita de arheologi B1. Anunţaţi imediat, arheologii au stopat exploatarea în zonă. Santierul arheologic era condus de Ion Barnea şi Virgil Bailciulescu secondaţi de Petre Diaconu, Adrian Radulescu şi Radu Florescu. Sunt descoperite pe rând bisericuţe săpate în masivul de cretă, pline de incripţii extrem de interesante, urme de locuinţe, morminte, galerii. Ca urmare a degradării rapide a sitului, dupa 1960 se iau măsuri de restaurare-consolidare, iar deasupra pantei dealului începe construirea unui edificiu de beton menit a proteja ansamblul. Din lipsa de fonduri proiectul e abandonat. Astazi monumentul este acoperit partial de cladirea de beton, partial de un urias sopron de lemn, schimbat in 2007 la insistentele disperate ale arhitectului Mihai Opreanu, de la Inst. de Arhitectura Ion Mincu. Situl se afla în administrarea Muzeului de arheologie din Constanţa şi nu este deschis publicului datorită fragilităţii sale.

Din păcate, nu toate lucrările efectuate au dat rezultatele scontate, unele din măsurile adoptate având un efect nedorit de lungă durată, iar în prezent numai una (B4) din cele patru bisericuţe mai este vizitabilă, celelalte fiind serios deteriorate. În această etapă a proiectului, vor fi prezentate aspecte istorice ale acestui ansamblu istoric, aspecte structurale şi compozitionale ale pietrei calcaroase (creta), influenţele climatice şi umane asupra acestui ansamblu arhitectural precum şi câteva din propunerile de conservare-restaurare pentru salvarea acestuia.

Suprafaţa totală a sitului este de aproximativ 3 500 mp. Suprafaţa construită la sol în proiecţie orizontală este de 2 880 mp. Complexul rupestru de la Murfatlar-Basarabi este dispus pe trei niveluri sau terase, corespunzând cu trei etape de activitate ce s-au succedat în timp destul de repede: terasa cea mai înaltă este reprezentată prin intrarea în bisericuţa B1, galerii funerare ce permit accesul în bisericuţa B2. Terasa de la mijloc este marcată de intrarea în bisericuţa B3 cu anexele respective şi de majoritatea mormintelor, iar terasa inferioară de intrarea în bisericuţa B 433. Bisericuţa B4 se află sub bisericuţa B3 şi are dimensiunile cele mai mari (7x3,5 m) şi este cea mai importantă prin reprezentările şi inscripţiile pe care le adăposteşte.

O construcţie provizorie de protecţie, din lemn, acoperită cu carton bitumat a venit în completarea acesteia, reparată mai apoi în cursul anului 2006, cartonul bitumat fiind înlocuit cu folii din policarbonat. S-a realizat o construcţie de protecţie pentru înlăturarea umidităţii excesive. Insă, variaţiile de temperatură şi excesul de umiditate, vandalismul manifestat prin inscripţii recente, agresive, precum şi desprinderi din pereţii monumentului, riscă să compromită aceste monumente unice. In plus, lacul format în cursul construcţiei Canalului Dunăre-Marea Neagră, bogat în săruri şi cu un pH uşor alcalin, facilitează degradarea monumentului, iar cunoaşterea structurii şi compoziţiei monumentului, precum şi influenţa mediului înconjurător, se impun cu acuitate, mai mult ca oricând, mai ales având în vedere că multe din procesele distructive sunt induse de mediul înconjurător, şi în plus, restaurările efectuate de-a lungul vremii nu au fost bazate pe studii ştiinţifice de compatibilitate, iar răsinile polimerice adăugate la soluţiile de restaurare au făcut mai mult rău accelerând procesul de degradare.

Factori ce determină producerea fenomenelor de degradare

Roca din care este construit Ansamblul de Bisericuţe de la Basarabi-Murfatlar este din carbonat de calciu amorf, şi este delicată şi sensibilă la umiditate, îngheţ şi săruri.

Procesele de degradare sunt influenţate de factori de mediu, factori biologici, factori intrinseci, factori de proiectare, factori ce derivă din proceduri de construcţie şi execuţie, factori care derivă din întreţinere şi tratamente de conservare necorespunzătoare.

Procesele fizico-chimice de degradare a pietrei naturale se datorează următorilor factori esenţiali: umezeala; cristalizarea de săruri în masa materialului; depunerea de poluanţi pe suprafaţa pietrei, acţionând procese chimice sau/şi biologice; variaţii mari de temperatură pe durata zilei şi nopţii (ciclurile de insolaţii puternice – scădere de temperatură); eroziunea datorată particulelor antrenate de vânturile puternice.

Tablou de patologie

Piatra (carbonat de calciu) este amorfă şi foarte sensibilă la umiditate, îngheţ, sare, etc. Starea fizică a ansamblului este critică. Degradarea este intensă, iar punctul de plecare al acesteia este relativ recent, datorat în bună măsură abandonării lucrărilor din 1977; situaţia se agravează din 2007 încoace. Suprafeţele incizate s-au conservat natural aproximativ 1000 de ani, fiind în mare parte din acest timp îngropate sub depuneri de sol. Fenomenele de patologie sunt în mod evident cauzate de concurenţa efectelor negative ale mediului ambiant şi ale factorilor micro-climatici din clădirile de

protecţie (aşa cum erau ele până în 2007), ambele fiind insuficient izolate termic, slab iluminate şi insuficient ventilate. Ambele clădiri au avut tendinţa de a agrava diferenţele climatice prin supraîncălzire, în timpul verii, şi amplificarea ciclului îngheţ-dezgheţ, în timpul iernii. Degradările paramentelor pot fi văzute începând din anii 1960, de când se păstrează o serie de imagini fotografice.
S-a urmărit evoluția din 1977 până în prezent și noi continuăm să o facem, dar "pacientul" trebuie tratat, are nevoie de terapie de urgență, intensivă. Sunt necesare investigații complexe, specializate. Este nevoie de un program susținut, consecvent, care să nu mai fie abandonat. Altfel, ne vom putea întreba dacă nu ar fi fost mai bine ca situl sa fi fost îngropat la loc, după descoperire și cercetare, pentru a putea fi recuperat în viitor de oameni mai hotărâți.
Principalele cauze ale degradării sunt:
- acumularea apei, dinainte de 1977 până în 2007, datorată defectelor vechii construcții provizorii; secvențele frecvente de îngheț-dezgheț duc la fragmentarea (destructurarea) maselor de rocă și la degradarea suprafețelor; această componență a cauzelor de patologie se reduce esențial din 2006, de la reabilitarea structurii de protecție temporară.
- Cristalizarea sărurilor are un efect asemănător, întrucâtva, cu cel al înghețului: formarea cristalelor se face cu o forță mecanică uriașă și sparge structura poroasă a rocii atunci când umiditatea se reduce și sărurile devin solide; secvențele alternative de variație a umidității sunt în principiu la fel de nocive ca și variațiile de temperatură în jurul punctului de îngheț. Și această componentă a cauzelor de patologie se reduce esențial din 2006, de la reabilitarea structurii de protecție temporară, dar sunt în mod esențial necesare tratamente simptomatice pentru degradările deja existente și în curs de dezvoltare.
- Săruri solubile și cristaline provin cu siguranță din masele de beton realizate ca sistem structural în anii 1960-1977, când aceste fenomene de incompatibilitate nu par a fi fost cunoscute. Studiem metode de stopare a acestor substanțe chimice potențial nocive, și de control al fluxurilor acestora prin masele de cretă și prin suprafețe.
- Alte săruri provin, conform unor investigații deja realizate, din apele lacului din apropiere si din sol, sursa principală fiind "muntele de gunoi" situat în apropiere, care, în mod stupid, crește în fiecare zi.
- Proliferările biologice masive au dus, în urma descompunerii, la acumularea de nitrați, care sunt de asemenea săruri solubile și cristaline și sunt în regres masiv după reabilitare (mediul "insalubru" propice acestor organisme s-a schimbat, și, în mare parte, au plecat singure, fără să aștepte tratamente biocide)
În concluzie, este esențial controlul ambiental în viitor, dar și tratamentul degradărilor existente, în toate fazele, ca și în medicină: urgență, tratament cauzal, simptomatic, de fond, de întreținere.

Prezentarea sumară a proiectului de protecție, conservare, restaurare și punere în valoare:
Necesitatea salvării ansamblului este, suntem convinși, deja evidentă. A fost în mod clar exprimată și de către Comisia Națională a Monumentelor Istorice, în mai multe rânduri. Din păcate, singurul proiect care a existat, avizat în faza SF în 2000, a fost la rândul lui abandonat.
Scopul principal este construirea unei noi clădiri de protecție, cu o structură ușoară, cu reazeme înafara limitelor sitului arheologic propriu-zis, reversibilă în cea mai mare măsură cu putință. Va trebui să fie o construcție cu calități ecologice de nivel înalt; subiectul esențial este controlul ambiental cu mijloace naturale și controlate. Se prevede o anvelopantă translucidă, din material ușor, flexibil și izolant termic (de exemplu policarbonat celular); suprafețe care să poată fi manevrate, închise iarna pentru o ventilație minimă necesară și deschise vara, în zonele joase și respectiv în cele

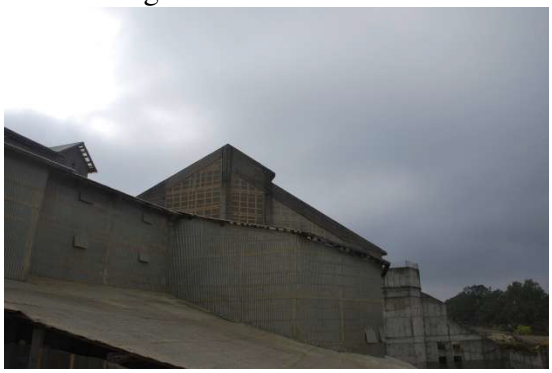
mai înalte. Astfel ventilaţia va fi activată chiar de căldura solară, iar vara se prevede o protecţie solară cu "vele" reflectante, care să controleze încălzirea masivelor de rocă. Iarna, aceste vele ar fi strânse precum velele unei corăbii, iar aportul termic din radiaţia solară directă şi difuză ar diminua în mod esenţial secvenţele de îngheţ - dezgheţ, care constituie unul din mecanismele majore de degradare. Manevrarea acestor vele ar putea fi făcută de două ori pe an, așa cum se face pe o corabie de câteva ori pe zi, dar mult mai ușor, sub acoperișul translucid și nu în bătaia furtunii.
Astfel, principalele cerinţe la care noua construcţie este obligata sa răspundă, înlocuind actuala structură de acoperire provizorie, sunt:

A.

- să asigure un microclimat adecvat conservării ansamblului şi componentelor valoroase, prin control solar estival, aport solar controlat, ventilaţie naturală controlată;
- împiedicarea pătrunderii apelor meteorice (ploaie, zăpadă, ceaţă, etc.);
- asigurarea unor temperaturi propice conservării, cât mai constante atât în oscilaţiile sezoniere cât şi în succesiunea zi-noapte;
- asigurarea unor nivele acceptabile de umiditate relativă, cu evitarea formării condensului atât la suprafaţa epidermei ansamblului cât şi pe suprafaţa interioară a construcţiei protectoare, evitarea fenomenelor de îngheţ-dezgheţ;
- drenarea apelor meteorice și din sol (realizarea unui sistem de drenaj la baza calotei şi la partea superioară a versantului, evitarea infiltraţiilor de apă perimetrale;
- controlul apei de ascensiune capilară;
- evitarea supraîncălzirii estivale şi a răcirii frecvente sub temperatura de îngheţ iarna;
- Controlul dezvoltării de microorganisme, fungi, alge sau alţi factori patogeni biologici;

B.

- structura va fi realizată din elemente modulate, demontabile (va fi reversibilă);
- se prevede o structură din lemn încleiat, tratat din fabrică cu mult timp înainte de a fi pus în operă, pentru a nu emite substanţe capabile de a influenţa negativ microclimatul interior, dispozitivele de control ambiental vor fi reglabile şi adaptabile;
- noua clădire va trebui să „respire" şi să asigure schimburi de aer corespunzătoare cu exteriorul;
- accesul specialiştilor şi ulterior al vizitatorilor se va face pe pasarele și scări astfel amplasate încât să aibă contacte minime cu situl arheologic.



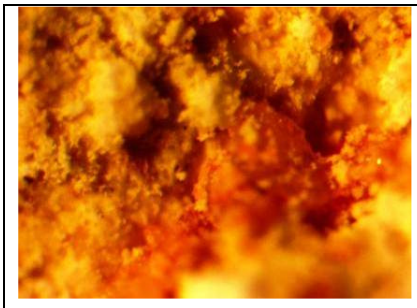
Cladirea de protectie provizorie a Ansamblului Rupestru de la Basarabi

Rezultatele masuratorilor efectuate in data de 25.10.2013 in biserica din dealul de creta din Murfatlar: - Intervalul in care au fost colectate datele: 1120 - 1430 (3h 10 min); Activitatea specifica a radonului din biserica:Media: 18 Bq/m3, Minimul: 4 Bq/m3, Maximul: 41 Bq/m3

- Temperatura aerului: 12.9 ± 0.1 0C
- Presiunea aerului: 1022.1 ± 0.1 mbar
- Umiditatea relativa a aerului: 82 ± 1 %

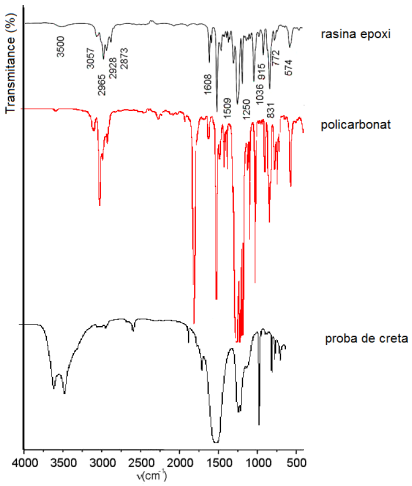
Se observa ca umiditatea aerului din biserica este ridicata, concentratia de radon fiind relativ mica, sub media pe tara.

Stadiul în care se află Busericuţele de cretă în acest moment s-a investigat în primul rând prin stereomicroscopie, tehnică nedistructivă ce a evidenţiat prezentă din abundenţă a unui polimer utilizat pentru umplerea fisurilor pereţilor bisericuţelor, dar şi pe zonele din jurul fisurilor. Aceste particulele de polimer au o distribuţie discontinuă uneori agomerată, ceea ce ne face să credem că polimerul a fost aplicat prin spay-ere. Din păcate, acest polimer s-a uscat în timp, micşorându-şi volumul, şi permiţând apei să pătrundă din nou în fisurile pereţilor, continând astfel procesul de degradare.



Aspecte microscopice ale probelor tratate cu polimer

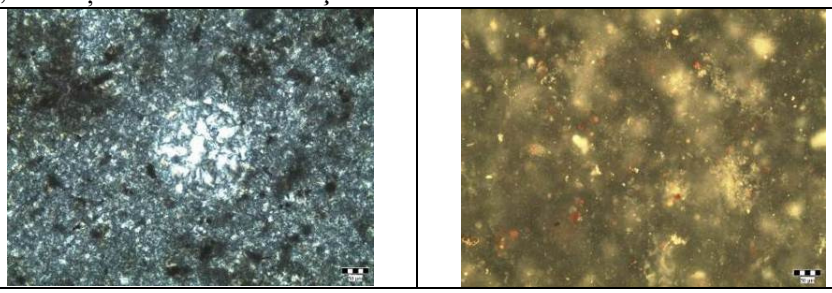
Analizând prin FTIR acest polimer, s-a putut constata că este o răşină epoxidică, aflată într-o stare de degradare avansată, probabil datorită ciuclurilor îngheţ-dezgheţ la care a fost supusă. Totodată, banuim că este vorba şi de un polimer policarbonat, utilizat la acoperirea întregului ansamblu rupestru.



Spectrele FTIR ale diferiţilor polimeri utilizaţi la restaurarea cretei

Peretele monumentului diferă ca şi analiză petrografică în funcţie de poziţia sa (N-E-V-S). Din analiza petrografică s-a constatat că în acest monument este majoritar carbonatul de calciu ($CaCO_3$ =

91.4 %), predominat sub formă de calcit, cu mici cantităţi de quartz. Eşantionul prelevat este un calcar bioclastic (cretă), o varietate de calcar, poroasă, fin granulară şi relativ friabilă. Acesta are o textură echigranulară, o structură chimică organogenă, cu calcit (şi / sau vaterit) şi constituenţi minerali de silice, oxizi şi hidroxizi de fier şi silice recristalizată.



Analiza petrografică a probelor de cretă

Investigaţiile petrografice confirmă prezenţa vateritului, varietate de carbonat de calciu foarte instabilă cu tendinţă de a forma structuri framboidale, în prezenţa CO_2, cu dimensiuni de 36 şi 150 nm. Din acest motiv este explicabilă o concentraţie de vaterit mare la exteriorul monumentului decât la interiorul bisericii B4. Pentru argumentarea acestor rezultate trebuie avut în vedere şi distribuţia mineralelor în funcţie de adâncime.

Din punct de vedere mineralogic, la suprafaţa cretei există vaterit 70-75%, calcit 8-15% şi numeroase incluziuni de portlandit, quartz, dolomit şi pirită. La adâncimi de 1467-1470 m vateritul devine mai puţin întâlnit (25%) iar calcitul devine (63%); în afară de acestea apare quartz-ul, portlanditul şi dolomitul în cantităţi minore.

În acord cu datele anterioare, eşantionul de cretă conţine o serie de metale (Ti, Sr, Ba, Mn, Bi, Sn, Cu, K, Al, Fe, Mg, Na, Si, Ca, Li, Zr), prezenţa Sr, favorizând stabilitatea calcitului, fiind capabil să interacţioneze în primul rând cu poziţiile steric libere de pe suprafaţa calcitului. De asemenea, Sr^{2+} cauzează reducerea semnificativă a formării şi dizolvării aragonitului. Cu^{2+} şi Zn^{2+} pot forma oxizi şi carbonaţi solubili pe suprafaţa calcitului. Luând în considerare prezenţa atât a vateritului cât şi a calcitului, şi cunoscând încărcarea pozitivă a vateritului şi negativă a calcitului, se poate explica astfel adsorbţia şi implicit concentraţia mai mare a sărurilor pe vaterit, iar a metalelor pe calcit. In plus, vateritul nu este stabil în soluţie apoasă şi se transformă într-un timp destul de mic în calcit sau aragonit (în funcţie de temperatură). Concentraţia de vaterit creşte invers proporţional cu umiditatea, aceasta putând explica concentraţia mai mică de vaterit la exterior şi mai mare în interiorul bisericii. La exterior, umiditatea zidului este mai mică, datorită unei circulaţii a aerului mai intensă, în timp ce pereţii din interior au o umiditate mai mare.

Se cunoaşte că umiditatea din interiorul materialelor poroase, poate cauza degradări structurale şi estetice, degradarea structurală a materialelor constitutive ale monumentului, în condiţii de temperatură scăzută, în urma fenomenului de îngheţ-dezgheţ. Apa poate penetra în zidăria poroasă, fie în fază lichidă, fie în fază de vapori. În faza lichidă, umiditatea ajunge în ziduri prin fenomenul de capilaritate, sau ca urmare a infiltraţiilor.

În fază de vapori, umiditatea poate pătrunde în structura poroasă a zidurilor ca urmare a condensării acestora şi higroscopicităţii materialelor. Umiditatea datorată higroscopicităţii materialelor reprezintă cea mai agresivă formă a umidităţii, ce acoperă două procese: de *absorbţie a umidităţii din aer* ce depinde de natura materialului absorbant, de porozitatea şi suprafaţa lui. *Delicvescenţa*, cel de-al doilea proces, este proprietatea sărurilor de a absorbi umezeala până când formează o soluţie suprasaturată. Umiditatea de condensare, ce are loc atunci când aerul încărcat de vapori de apă vine

în contact cu o suprafaţă rece. Condensul poate să apară în spaţii neventilate, în condiţiile unui climat umed pe parcursul anului, cu temperaturi scăzute iarna şi în nopţile de primăvară şi toamnă.
Degradarea prin cristalizarea de săruri ("salt decay") reprezintă un fenomen care se întâlneşte la materialele poroase, gen piatră naturală, cărămizi si mortar. Apa care se infiltrează în porii materialului transportă substantele poluante pe care le-a dizolvat la exteriorul materialului, în special săruri minerale, resturi vegetale si microorganisme. Sărurile minerale depozitate de soluţiile apoase ajunse în pori vor cristaliza odată cu evaporarea apei. Astfel apar tensiuni în suprafetele care delimitează porii, datorită sărurilor cristalizate aici. Denumit în mod curent "eflorescenţa pietrei", fenomenul de cristalizare a sărurilor în pietrele de constructie reprezintă un mare pericol pentru durabilitatea unei structuri istorice.
Sărurile cele mai întâlnite în fenomenele de eflorescenţă la zidării sunt: sulfaţii, carbonaţii şi nitraţii (de sodiu, magneziu, calciu, potasiu).

In cazul monumentului de la Basarabi, sărurile predominate sunt sulfaţii de sodiu şi magneziu. La acestea se mai pot adăuga şi clorurile, pe de o parte provenind din apa Canalului Dunăre- Marea Neagră, iar pe de alta parte din poluanţii eliberaţi în aer de la fostul Combinat Midia-Năvodari.
Sulfaţii de Na, K, Mg şi Ca sunt cei mai de nedorit, deoarece provoacă o slăbire pronunţată a coeziunii materialelor. Azotaţii de Na, K şi Ca au putere de dezagregare inferioară celei a sulfaţilor. Carbonatul de calciu nu are o acţiune dezagregantă, dar formează incrustaţii foarte dure. Clorura de sodiu poate favoriza dezagregarea suprafeţelor printr-un mecanism indirect de hidratare şi de deshidratare a altor săruri prezente, datorat variaţiilor de temperatură.
Sărurile în pereţi provoacă eflorescenţe - depozite de cristale de săruri solubile pe suprafaţa zidăriei, cu diferite structuri ce nu afectează integritatea structurală a monumentului, dar este de nedorit din punct de vedere estetic, criptoeflorescenţe - acumulări de cristale de săruri sub suprafaţa zidăriei, având efecte negative asupra rezistenţei mecanice a acesteia.

Printre cele mai agresive săruri se numără: thenarditul (Na_2SO_4) sau mirabilitul ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$). Thenarditul creşte în volum de mai mult de trei ori prin conversia la mirabilit, ori această creştere în volum este principala cauză a daunelor prin hidratare. SO_2 rezultat de la motoarele cu ardere internă se oxidează la SO_3, şi ulterior la acid sulfuric, ce este responsabil de distrugerea carbonatului de calciu şi de conversia acestuia în sulfat de calciu $CaSO_4 \bullet 2H_2O$ - gips. De asemenea, prin analiza termică realizată pe probe prelevate de la Bisericuţele Basarabi, s-a putut identifica $CaSO_4 \bullet 2H_2O$, prezent în toate tipurile de materiale deteriorate, KNO_3, prezent în eflorescenţa sărurilor în patină şi în cruste, thenardit (Na_2SO_4) şi mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), şi nu în ultimul rând, epsomit ($MgSO_4 \bullet 7H_2O$) şi hexahidritul ($MgSO_4 \bullet 6H_2O$). Pentru a ne edifica asupra prezenţei sărurilor în zid, în exteriorul zidului şi în apa din lacul existent în apropierea bisercii, am prelevat probe din toate aceste locuri şi în urma analizei metalelor prin ICP-OES, am obţinut rezultatele prezentate în Tab. 1.

Tab.1. Analiza elementelor din lacul si din creta prelevata din diverse locuri ale monumentului Basarabi

Element	Apa lac Basarabi (ppm)	Intrare ansamblu NV (ppm)	Roca munte creta (I) (ppm)	Intrare ansamblu fata SV (ppm)	Roca munte creta (II) (ppm)
Al	0,218	542,29	554,15	569,81	196,38
Sr	2,322	269,66	317,27	256,38	496,44

Ca	68,19	82943,20	8379,97	80210,86	136040,38
Ba	-	14,19	1,08	11,02	16,08
Mn	-	132,33	169,24	128,08	216,79
Fe	-	652,86	379,04	354,54	116,08
Mg	131,9	760,77	132,02	764,35	1304,20
Na	458,9	173,77	837,30	172,46	1745,81
Zn	1,566	78,57	2,46	36,90	82,16
Cu	-	-	0,27	4,77	3,44
K	6,845	481,43	528,83	387,80	127,44

Din analiza acestui tabel se pot constata valori seminificativ mărite ale sodiului şi magneziului, ca fiind o dovadă suplimentară a prezenţei sărurilor aferente acestor metale în compoziţia monumentului. Totodată, am consultat literatura de specialitate în ceea ce priveşte compoziţia apei din Canalul Dunăre-Marea Neagră şi am constatat depăşiri ale concentraţiei compuºilor cu azot ºi ale conþinutului de sulfaþi de peste 300 mg/l (depãºesc limitele admise de Ordinul 161/2006).

Prezenţa lacului format în imediata vecinătate a bisericii (foto personal)

Sinteza nanoparticulelor de $Mg(OH)_2$ ($Mg(OH)_2$ NP) in microemulsie

In aceasta etapa au fost sintetizate nanoparticule de $Mg(OH)_2$ in microemulsii de tip apa in ulei (A/U) si nanoparticule de $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ si $Ba(OH)_2$ in microemulsii de tip ulei in apa (U/A) si s-a studiat stabilitatea in timp a acestora. Deasemenea a fost caracterizata si porozitatea si hidrofilicitatea unor materiale din piatra tratate cu: hidroxiapatita (HAp), $Ca(OH)_2$, amestec de HAp cu $Ca(OH)_2$, amestec de nisip, gips, apa in diferite proportii si mostre de creta de la Basarabi.

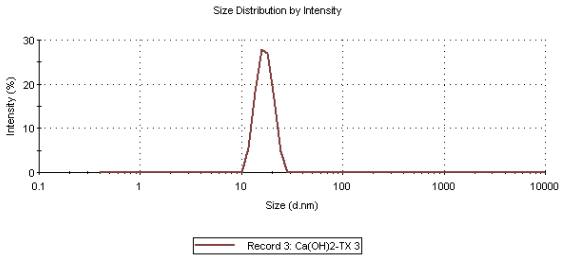
S-au sintetizat $Mg(OH)_2$ NP prin metoda microemulsionarii folosind microemulsii de tipul apa in ulei. S-au preparat doua microemulsii de tip apa în ulei (A/U) astfel:

- Prima microemulsie (M1) formata dintr-un surfactant anionic, dodecil sulfatul de sodiu (SDS) (Sigma Aldrich), o faza organica reprezentata de acetatul de etil (ETAC) (Sigma Aldrich) si o solutie apoasa de sare metalica (sulfat de magneziu hexahidrat (Merck).
- A doua microemulsie (M2) formata din SDS, faza organica (acetatul de etil) si o solutie de hidoxid de amoniu (4.2 % NH_3) (Sigma Aldrich).
- A treia microemulsie (M3) a rezultat in urma amestecarii celor doua micoemulsii M1 si M2 (peste M1 se adauga in picatura sub agitare M2).

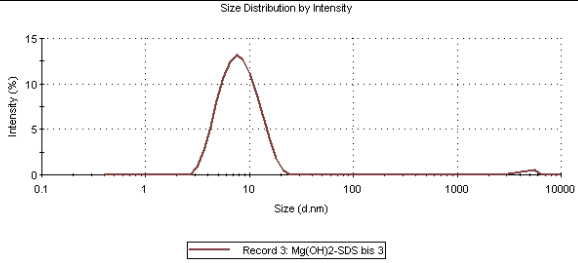
- Dupa 45 de minute de agitare, microemulsia M3 a fost lasata in repaus o ora, dupa care a fost folosita pentru conservarea unor probe din piatra sau creta fiind aplicata prin pulverizare pe suprafetele de interes.

Obtinerea dispersiilor liofilice ale nanoparticulelor de $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ si $Ba(OH)_2$

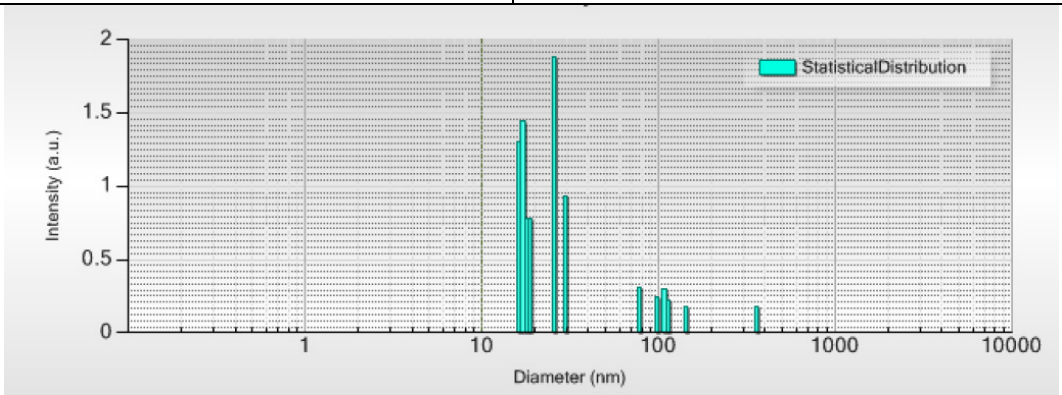
Intrucat prin metoda descrisa mai sus s-au sintetizat doar nanoparticule de $Mg(OH)_2$, s-a incercat obtinerea si a altor tipuri de nanoparticule de exemplu, a celor de $Ca(OH)_2$ si $Ba(OH)_2$. In aceasta directie s-au folosit dispersiile apoase ale acestor nanoparticule obtinute prin metoda inversiei microemulsiei. Astfel, dispersiile liofilice ale nanoparticulelor (NP) de $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ si $Ba(OH)_2$ au fost obtinute prin inversia unei microemulsii de tip apa in ulei (A/U) intr-una de tip ulei in apa (U/A). Microemulsiile de tip A/U contin fie un amestec Brij 30/heptan/faza apoasa in raport: 2/7/1, fie Brij 30/izooctan/faza apoasa in raport: 7.92/32.77/1, in raport masic. Fazele apoase au fost obtinute din solutii de $MgSO_4$, $CaCl_2$ si $BaCl_2$ de concentratii 0.1 si 0.5 M. Pentru obtinerea acestora, s-au adaugat incet, sub agitare, diferite volume de microemulsii de tip A/U, care sa contina nanoparticulele de interes, peste o solutie apoasa de Triton TX-114. Amestecul final a fost lasat la agitat timp de 15 minute, la temperatura camerei (T=23° C). Experimentele au fost efectuate in prezenta a diferite concentratii de TX-114 si de nanoparticule.



Ca(OH)2 in TX



Mg(OH)2 in SDS



Mg(OH)2 in Tx

Sinteza pe cale chimica a nanoparticulelor de $Ca(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$

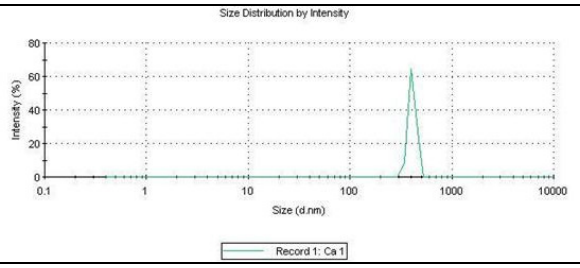
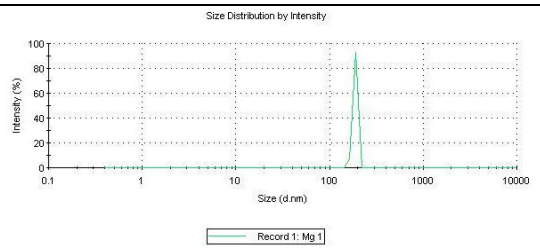
Sinteza nanoparticulelor de $Ca(OH)_2$ şi $Mg(OH)_2$ a fost făcută în mediu heterogen şi s-au folosit ca reactanţi CaO şi MgO. Oxizii la rândul lor s-au obţinut din carbonaţii corespunzători, care au fost iniţial mojaraţi şi apoi măcinaţi la dimensiuni de 100 μm.

Apoi carbonaţii au fost calcinaţi la 1000 ^oC. Ambii carbonaţi au fost de puritate analitică. Ecuaţiile corespunzătoare proceselor de sinteză heterogene sunt:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$
$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$$

Procesul constă din suspendarea într-un amestec de alcool izo-propilic şi apă, în fiecare din cele două cazuri în proporţii stoichiometrice, a oxizilor respectivi, conform ecuaţiilor prezentate anterior. Reacţia de hidroliză a avut loc la 80 ^oC, pentru aproximativ 30 de minute (folosindu-se apă deionizată).

Dimensiunile de particule şi distribuţia de mărimi de particule s-au analizat prin tehnica de reflexie dinamică a luminii (DLS). Sistemul de măsurare a dimensiunii de particulă s-a realizat cu un instrument Zetasizer prevăzut cu un computer cu soft Zetasizer care poate măsura dimensiunile particulelor, greutatea moleculară şi potenţialul Z. Măsurătoarea de bază s-a făcut manual şi parametrii au fost setaţi imediat înainte de pornirea acesteia.

	
Distribuţia de mărime de nanoparticule de $Ca(OH)_2$ dispersate în 2-propanol	Distribuţia de mărime de nanoparticule de $Mg(OH)_2$ dispersate în 2-propanol

Prepararea Hidroxiapatitei

Reactanţii includ: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi $(NH_4)_2 HPO_4$. Toţi reactivii au fost de puritate analitică şi au fost folosiţi fără purificări prealabile. Apa deionizată a fost folosită în toţi paşii sintezei. S-au dizolvat separat, în apă deionizată, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ şi $(NH_4)_2 HPO_4$. Pentru fiecare din soluţii s-a ajustat pH-ul la 11 prin folosirea de NH_4OH soluţie 25%. Se adaugă în picătură, amestecând viguros, soluţia apoasă de $Ca(NO_3)_2$ peste soluţia de $(NH_4)_2 HPO_4$, la temperatura camerei, pentru o oră şi se obţine un precipitat lăptos şi oarecum gelatinos, care apoi s-a amestecat timp de o altă oră. Apoi procesul de refluxare la 100 ^oC mai durează o oră, care este urmat de procesul de maturare de 24 de ore. Precipitatul a fost apoi spălat şi filtrat pe un filtru de sticlă prin aplicarea unui vid mediu. Figura 7 şi Tabelul 6 explică detaliile de obţinere experimentală a pulberii de hidroxiapatită prin procedeul chimic umed. După filtrare, turta compactă este uscată la 80 ^oC peste noapte. Apoi turta uscată a fost majorată şi calcinată într-un creuzet de alumină la 800 ^oC, 1000 ^oC şi 1200 ^oC pentru 1 oră, 2 ore şi respectiv 4 ore.

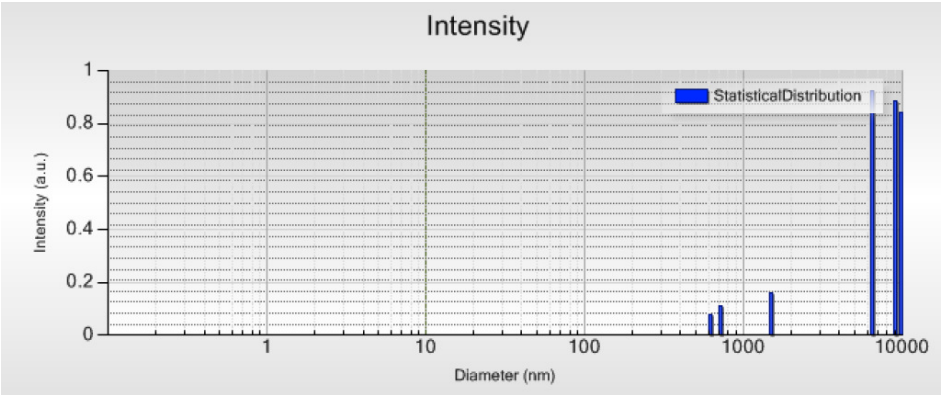
Caracterizarea proprietatilor de baza ale diferitelor tipuri de nanomateriale sintetizate: spectroscopie UV-VIS-NIR, spectroscopie FTIR, Marimea Şi analiza potentialului Zeta, Spectrometrie MicroRaman, Microscopie Electronica cu Transmisie (TEM), difractie de raze X (XRD), microscopie electronica de baleiaj (SEM), calorimetrie de scanare diferentială (DSC), microscopie de forta atomica (AFM).

Dimensiunea particulelor s-a realizat cu un Mastersizer şi un Ultrapicnometru 1000. Analiza termică diferenţială a fost folosită pentru determinarea temperaturii tranziţiei vitroase (Tg) şi a temperaturii de cristalizare (Tc), prin încălzirea pulberii de HA considerată uscată de la temperatura camerei la 1200 ^oC cu o rată de încălzire de 10 ^oC /min în creuzet de alumină.

Pentru caracteruzarea fazelor înainte şi după calcinare s-a folosit un difractometru JEOL JDX 3530, cu radiaţie CuK_α (K_α = 1,5406 Å) operat la 30 mA şi 40 kV. Analiza XRD s-a efectuat pe probe sub formă de pulberi. S-au înregistrat spectrele de la 10 la 70° 2θ , cu un pas de 0,02^o 2θ , la o viteză de scanare de 2° 2θ /min. Spectrele s-au analizat folosind un software de tip JADE şi carduri JCPDS. Microscopia electronică cu scanare (SEM) s-a utilizat pentru determinarea microstructurii şi dimensiunii de cristal a HA studiate. Probele de pudră au fost învelite în carbon folosind o unitate de acoperire cu carbon. Ele au fost examinate folosind un JEOL 6301F SEM care operează la 20 kV cu o distanţă de lucru optimizată pentru imagini şi spoturi de dimensiuni mari.

Condiţiile de sinteză pentru HA realizate pe calea de precipitare chimică umedă

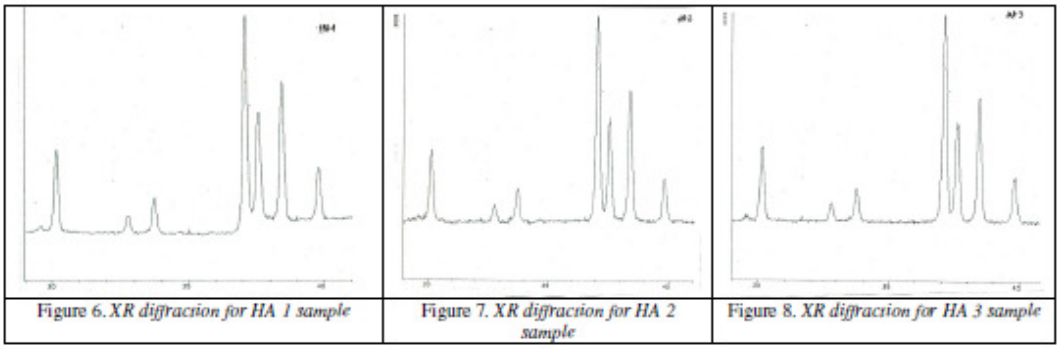
Metoda	Probă	Temperatură de calcinare (^oC)	Concentraţia reactanţilor $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$: $(NH_4)_2 HPO_4$ (M)
Reflux după amestecare	HA1	800	0,1 : 0,06
Reflux după amestecare	HA2	1000	0,1 : 0,06
Reflux după amestecare	HA3	1200	0,1 : 0,06



Analiza DLS a HAp

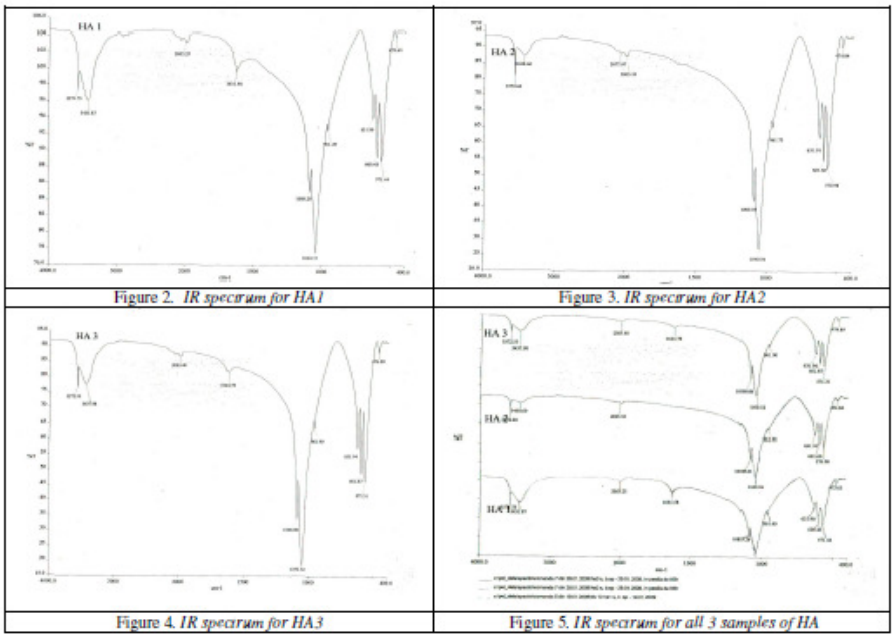
Graficele DTA au arătat o bandă largă corespunzătoare temperaturii de tranziţie vitroasă (Tg) a tuturor seriilor în domeniul 430 ^oC - 480 ^oC şi o bandă exotermă asociată cu temperatura de cristalizare (Tc) a hidroxiapatitei cu fosfat tricalcic în domeniul de 690 ^oC - 760 ^oC .

Figura de mai jos prezintă spectrele XRD ale probelor uscate, înainte de calcinare, unde hidroxiapatita a fost identificată drept fază dominantă în toate probele sintetizate



Difractograme de raze X ale HA

Spectrele FTIR ale hidroxiapatitelor sintetizate au pus în evidenţă existenţa benzilor de absorbţie specifice: la 3573 – 3570 cm^{-1} un pic ascuţit corespunzător vibraţiei OH– de întindere, la 3432 cm^{-1} un pic mai larg corespunzător vibraţiei OH– din apa de hidratare, la 1632-1629 cm^{-1} un pic corespunzător vibraţiei –OH din apa adsorbită, la 1090 cm^{-1}, 1050-1044 cm^{-1}, 961-962 cm^{-1}, 600-601 cm^{-1} şi 571 cm^{-1} picuri corespunzătoare vibraţiei grupării $–PO_4^{3-}$ şi la 632 cm^{-1} un pic corespunzător vibraţiei –OH de îndoire. La numărul de undă 2003 cm^{-1} apare un pic splitat, multiplu, corespunzător CO_2 adsorbit din atmosferă.



Spectre FTIR ale HA

Deşi este cunoscut faptul că indiferent de reactanţi şi de tipul de carbonat folosit la sinteză, se obţine şi apatită carbonată în procedeul pe cale umedă, în acest caz nu se pune în evidenţă în spectrele FTIR prezenţa acesteia. De remarcat este faptul că în proba HA1 calcinată la 800 ^oC există o cantitate de apă atât de cristalizare cât şi de hidratare, în proba HA2 supusă la calcinare la o temperatură mai ridicată decât HA1, şi anume la 1000 ^oC, conţinutul de apă scade, ca în proba HA3 calcinată la 1200 ^oC conţinutul de apă să crească şi mai mult ca în cazul HA1, datorită reactivităţii

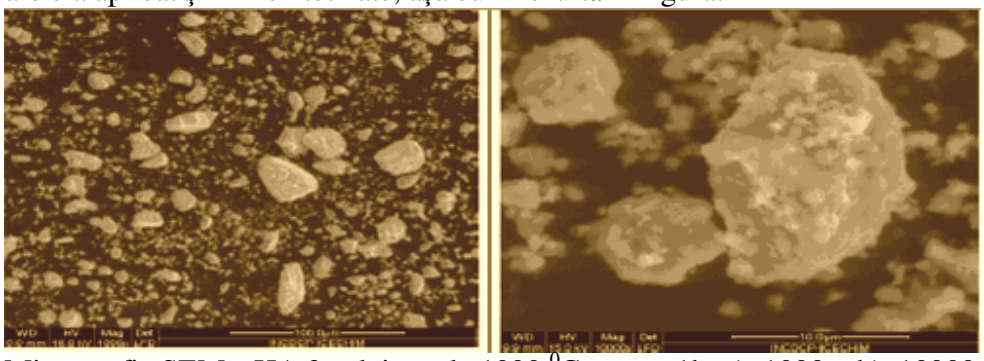
foarte mari a pulberii astfel obţinute. Deasemeni, lărgirea benzii de absorbţie de la 1050 cm^{-1} odată cu creşterea temperaturii de calcinare a HA de la proba 1 la proba 3 confirmă faptul că în probe apare ca produs secundar de reacţie fosfatul tricalcic. Studiile de literatură menţionează că fosfatul tricalcic apare la peste 850 ^{o}C. Pentru fiecare din cele 3 probe de hidroxiapatită sintetizate, s-au calculat parametrii de reţea prin medierea valorii 2θ determinată din două scanări separate.

În imaginile SEM se disting cristalite mici de HA (< 100 nm) dar şi aglomerări de particule. Cristalitele sunt de dimensiuni uniforme cu o distribuţie de mărime de particulă îngustă, care corespunde pulberii de HA. Această distribuţie uniformă de nanoparticule sub 100 nm se observă în special la proba calcinată la 1200 ^{o}C timp de 4 h. Imaginile SEM arată pentru cristalele sferice mari, de HA, agregări, aglomerări cu dimensiunea de 0,1 µm. Dimensiunea cristalitelor este între 70 nm şi 100 nm, ceea ce dovedeşte o bună corelare a imaginilor SEM cu calculele efectuate prin metoda XRD.

Spre deosebire de SEM, tehnica AFM oferă posibilitatea de a pătrunde adânc în câmpul de analiză. Această facilitate face posibil ca să se transmită imagini de suprafeţe foarte denivelate, rugoase, de câţiva mm pe verticală, cu o singură imagine.

Pentru a se determina distribuţia de sferulite crescute şi pentru a caracteriza materialul de HA sinterizat, s-au analizat imaginile obţinute prin tehnica AFM. Această tehnică poate măsura variaţii pe verticală a suprafeţei de la mai puţin de 0,5 Å la scanări pe verticală în domeniul de 5-6 µm. Această informaţie despre înălţimea probei este dată de facilitatea vârfului de la cantilever de a se mişca liber pe verticală. Pentru unele tipuri de microscoape AFM există posibilitatea să se deplaseze pe verticală până la 10 µm sau mai mult.

Pentru scanarea ariilor mai mari de 5 μm^2 sau 10 μm^2, este mai potrivit să se aplice tehnica SEM, care s-a aplicat şi HA sintetizate, aşa cum rezultă în figura.



Micrografie SEM a HA 2 calcinata la 1000 ^{0}C pentru 1h: a). 1000x, b). 10000x

Cea mai mare dintre atracţiile metodei AFM este abilitatea de a surprinde imagini insulare pe suprafaţă, la o rezoluţie ridicată chiar şi în mediu lichid. La fel ca şi SEM, şi AFM poate fi realizată în vid. De aceea AFM se poate realiza şi în mediu ambient, în condiţii de vid, dar şi în lichid, ca în cazul nanoparticulelor de HA când s-a realizat măsurătoarea în alcool izo-propilic. Spre deosebire de SEM, AFM poate măsura tridimensional (x, y şi z) cu o singură scanare. Topografia AFM 3-D din figura 27 a fost înregistrată pe o suprafaţă de arie de 0,5x0,5 mm^2. Metoda AFM a relevat o suprafaţă cu arhitectura rugoasă pentru HA, cu cristalite de dimensiuni între 70 nm şi 100 nm, în concordanţă cu celelalte metode spectrale. S-a constatat că la temperaturi de calcinare mai ridicate HA se dezaglomerează din faza de bulgări şi se aglomerează în faza de nanoparticule ce duc la formarea de nanocristalite şi mai apoi la sferulite. Distribuţia de mărime de cristal depinde de dimensiunile critice ale nucleilor în condiţii de suprasaturare mai mult decât de creşterea cristalului atâta timp cât se observă aglomerări ale particulelor mici, ca în figura urmatoare.

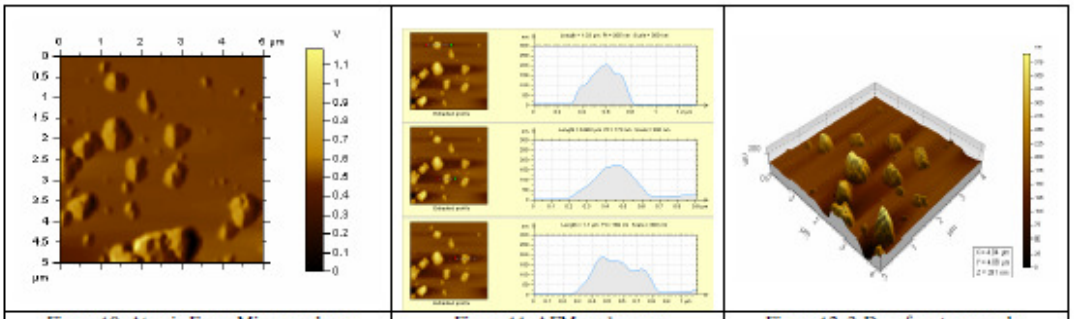


Figure 10. Atomic Force Micrograph on sintered HA powder at 1000°C | Figure 11. AFM analyse on hydroxyapatite | Figure 12. 3-D surface topography

Imagini AFM ale HA

În concluzie, metoda de sinteză hidrotermală duce la obţinerea de pulbere de HA cu un grad ridicat de cristalinitate şi cu o stoichiometrie mai bună, având o distribuţie relativ îngustă de mărime de cristal. Cristalele de dimensiuni nanometrice pot fi obţinute la temperaturi mai mici de 1000 ^{o}C, din datele de literatură chiar mai mici de 900 ^{o}C, prin tehnica de precipitare pe cale umedă. Difracţia de raze X şi spectroscopia în infraroşu au arătat ambele gradul ridicat de puritate al produşilor de reacţie. Studiul imaginilor SEM şi AFM a fost într-o foarte bună concordanţă cu rezultatele obţinute prin celelalte tehnici de analiză. S-a stabilit faptul că dimensiunea de cristal pentru HA sintetizată este 70 nm până la 100 nm. Deasemeni s-a ajuns la concluzia că o temperatură de calcinare a produsului de sinteză peste 850 ^{o}C duce la apariţia de produs secundar de reacţie, şi anume a fosfatului tricalcic, iar pentru convertirea lui în HA este necesară calcinarea la 1200 ^{o}C timp de 4 ore.

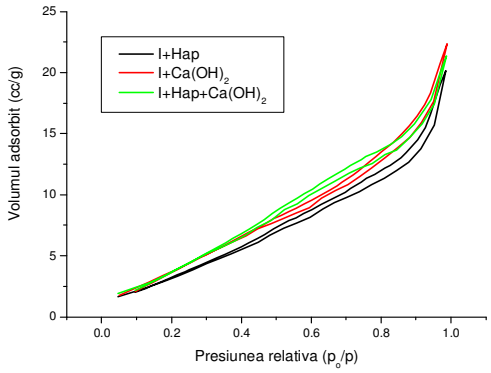
Determinarea porozitatii unor materiale din piatra

Porozitatea si distributia in functie de dimensiune a porilor sunt factori foarte importanti care controleaza absorbtia si transportul fluidelor intr-un material din piatra. Prin urmare, au fost realizate izotermele de adsorbtie/desorbtie de azot la 77 K pe cateva probe sintetizate in laborator tratate apoi cu: hidroxiapatita (Hap), $Ca(OH)_2$, amestec de HAp cu $Ca(OH)_2$, amestec de nisip, gips, apa in diferite proportii si mostre de creta de la Basarabi, pe un instrument de la Quantachrome, NOVA 2200e. Eroarea de masuratoare a instrumentului este ± 5%. Inainte de analiza propriu-zisa, probele au fost degazate 3 h la 300 °C sub o presiune de 0.334 MPa in atmosfera de azot. Suprafata specifica a fost calculata aplicand ecuatia BET, iar distributia in functie de dimensiune a porilor a fost determinata pe baza modelului BJH.

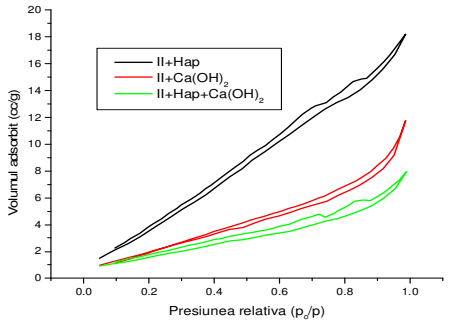
Tabel 2. Parametri de adsorptie/desorptie de N_2

Proba	Diametrul mediu al porilor (nm)	Suprafata specifica (m^2/g)	Volumul de pori (cm^3/g)
I+HAp	3.854	15.500	0.031
I+ $Ca(OH)_2$	2.980	16.298	0.033
I+HAp+ $Ca(OH)_2$	3.833	17.746	0.032
II+HAp	2.981	17.791	0.027
II+$Ca(OH)_2$	2.977	8.216	0.017
II+HAp+ $Ca(OH)_2$	3.479	5.355	0.011

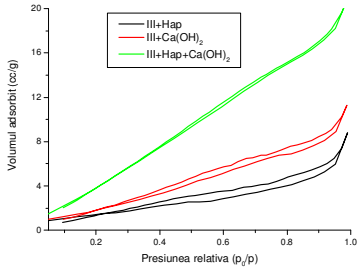
III+HAp	3.125	5.745	0.013
III+Ca(OH)$_2$	2.969	10.288	0.017
III+HAp+ Ca(OH)$_2$	3.132	19.763	0.031
I_Nisip:gips:apa_4:2:1	3.846	4.577	0.014
II_Nisip:gips:apa_8:1:1	2.987	20.768	0.032
III_Creta Basarabi	2.988	8.672	0.017



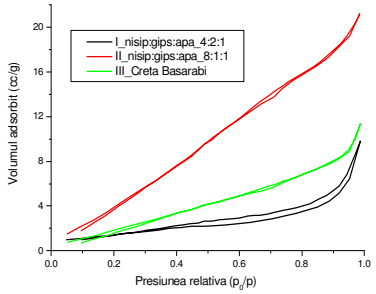
Izotermele de adsorbtie-desorbtie de azot pentru probele din setul I tratate



Izotermele de adsorbtie-desorbtie de azot pentru probele din setul II tratate

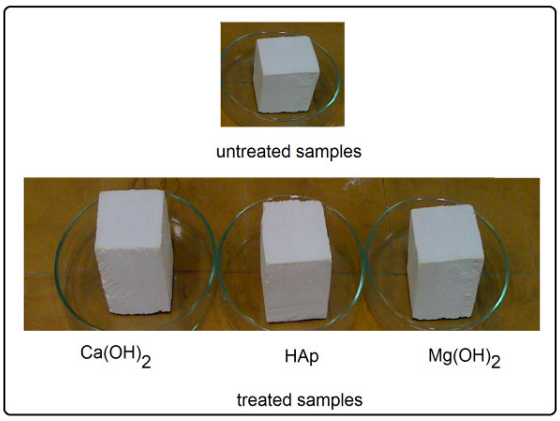


Izotermele de adsorbtie-desorbtie de azot pentru probele din setul III tratate

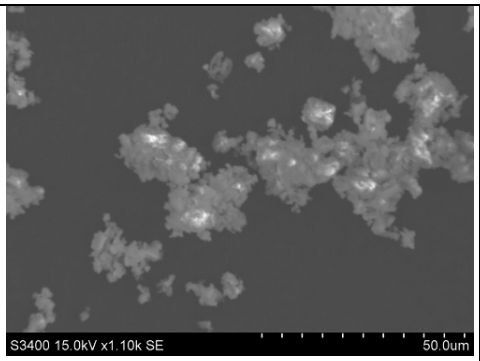
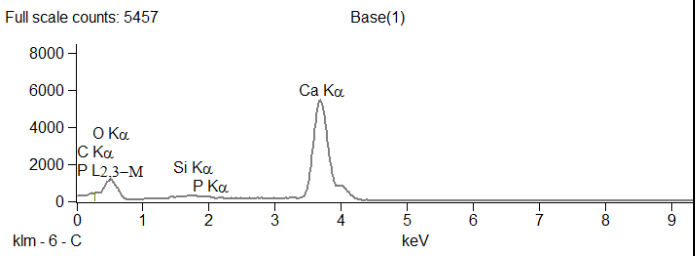
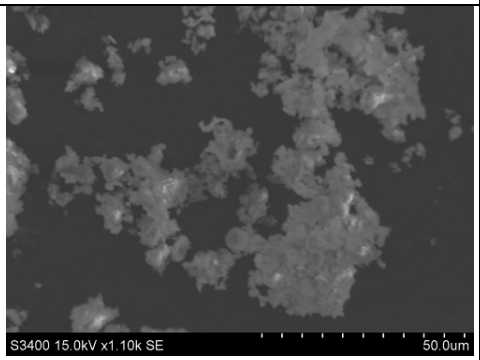
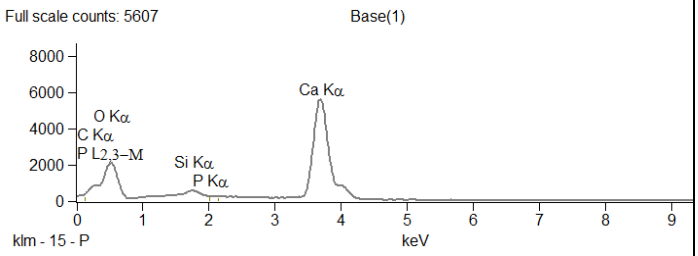
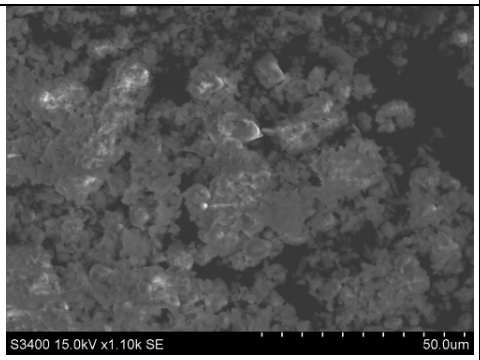
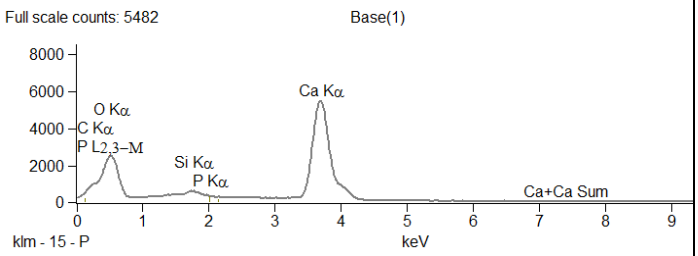


Izotermele de adsorptie-desorptie de azot pentru probele din setul IV tratat

Din figurile prezentate se poate observa ca tratamentul aplicat materialelor din piatra nu modifica semnificativ porozitatea acestora. Materialele studiate prezinta valori ale suprafetei specifice destul de mici (< 20 m^2/g) (Tabel 6). Izotermele de adsorbtie-desorbtie de azot la 77 K sunt tipice pentru solidele non-microporoase si apartin tipului II de izoterme conform clasificarii IUPAC. Intre ramurile de adsorbtie si de desorbtie se observa o bucla de histerezis care arata ca majoritatea porilor sunt mici (< 100 nm). Pe aceste patru seturi de materiale din piatra tratate fie cu Hap, fie Ca(OH)$_2$ sau amestec de Hap si Ca(OH)$_2$ au fost efectuate si determinari de unghi de contact, insa aceste probe au fost foarte hidrofile, in sensul ca au absorbit practic instantaneu picatura de apa, si masuratorile nu s-au putut efectua.



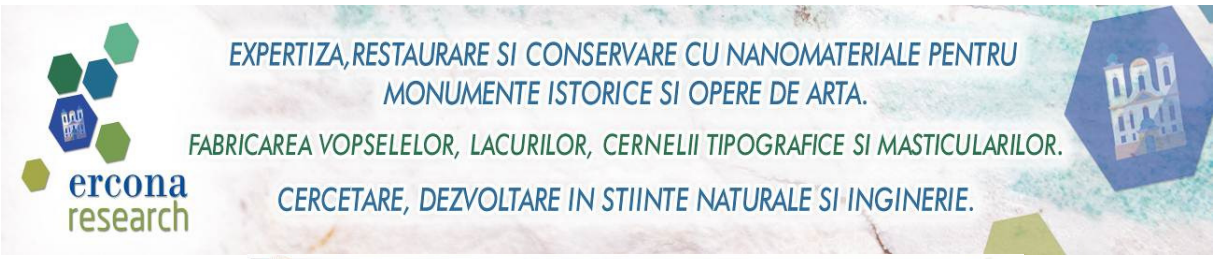
Probele de creta au cea mai ridicata rezistenta la compresiune datorita procentului ridicat de Ca (43 - 58 %) Probele din categoria cretei cu structuri sferice, par mai omogene in ceea ce priveste

10		
11		
12		

compozitia elementala (toate aceste probe contin elementele O, Ca, Si si C). Continutul ridicat de Ca conduce la cresterea rezistentei mecanice la compresiune.

Nr. crt.	PROBA	E Modulul Young [N/mm^2]	Fmax [N/mm^2]	Frupere [N/mm^2]	Compri-mare la Fmax [%]	Comprim are la Frupere [%]	W_{Break} Energia de rupere [Nmm]
1	III (creta) +HAp	82,62	6,19	3,38	8,82	14,94	8862,54
2	III + $Ca(OH)_2$	83,06	4,15	2,07	13,75	27,31	12639,24
3	III + HAp : $Ca(OH)_2$	91,62	1,37	0,58	9,60	48,58	6506,61

Initierea procedurii legale pentr o companie start-up in vederea transferului de tehnologie în viitor si la alte site-uri arheologice şi a monumentelor de arhitectură din România. Compania start-up va dezvolta, vinde si va efectua publicitate pentru conceptul de Turism virtual, pentru excursii prin muzee si prin proiecte online, bannere online, seminarii si va participa la licitatii pentru cadrul Turism Virtual organizat prin autoritatile de turism si asociatii de afaceri. Promovarea on-line a candidaturii monumentului Basarabi pe lista World Heritage UNESCO
Compania Start-up pentru transferul de tehnologie in viitor si la alte site-uri arheologice si a monumentelor de arhitectura din Romania- ERCONA RESEARCH SRL. Publicitate pentru conceptul de turismv virtual, Sigla, Banner online, Catalog de prezentare online



ROMÂNIA
MINISTERUL JUSTIȚIEI

OFICIUL NAȚIONAL AL REGISTRULUI COMERȚULUI
OFICIUL REGISTRULUI COMERȚULUI DE PE LÂNGĂ TRIBUNALUL Sibiu

CERTIFICAT DE ÎNREGISTRARE

Firmă: ERCONA RESEARCH SRL

Sediu social: Municipiul Mediaş, Strada CARPAŢI, Nr. 8, Judet Sibiu

Activitatea principală: 7219 - Cercetare- dezvoltare în alte ştiinţe naturale şi inginerie

Cod Unic de înregistrare: 32474355 din data de: 15.11.2013

Nr. de ordine în registrul comerţului: J32/995/14.11.2013
Data eliberării: 19.11.2013

DIRECTOR,
Vladimir Alexandru TOMASEVSCHI

Seria B Nr. 2826855

Tipărit la C.N. "Imprimeria Naţională" S.A.

CONFERINTA de prezentare a proiectului: 19-21 mai 2013 in Constanta si Basarabi-s-a desfasurat prima Conferinta a proiectului PNII-PT-PCCA-2011-3.2-1640, *An integrated approach for reinforcement of historical chalk monuments by means of Nanomaterials - based treatments - a revolutionary concept*.
La conferinta au participat pete 160 de invitati, specialisti si cercetatori in domeniul artistic si stiintific, din Constanta, Bucuresti, Medias, Targoviste, Cluj, Iasi si Tulcea care au audiat cu interes cele 15 articolele sustinute public pe tematica investigatiilor Ansamblului Rupestru de la Basarabi.

Concluzii generale:

Toate obiectivele prevazute in Planul de realizare al proiectului au fost realizate, proiectul fiind unul cu vizibilitate de exceptie in domeniu.
A fost initiata procedura de infiintare a start-up-ului ce va prelua si valorifica materialele obtinute in cadrul acestui proiect.
In acest sens se pot enumera nenumaratele lucrari publicate si comunicate in tara si strainatate.

Diseminarea rezultatelor

Lucrari ISI

1. Pop, S.-F., Ion, R.-M., *Thermal analysis of the chemical weathering of chalk stone materials* (2013) Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 15 (7-8), pp. 888-892 (IF=0.586)
2. Poinescu, A.A., Ion, R.M., Vasile, B. *Hybrid composite materials with biofunctional properties,* (2013) Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 15 (7-8), pp. 874-878 (IF=0.586)
3. Fierascu, I., Dima, R., Ion, R.M., Fierascu, R.C., *A new approach for the remediation of biodeteriorated mobile and immobile cultural artefacts*, (2013) European Journal of Science and Theology, 9 (2), pp. 161-168 (IF= 0.389)
4. Ion, R.-M., Bunghez, I.R., Pop, S.-F., Fierascu, R.-C., Ion, M.-L., Leahu, M., *Chemical weathering of chalk stone materials from Basarabi Churches,* (2013) Metalurgia International, 18 (2), pp. 89-93 (IF=0)

Lucrari non-ISI

1. Daniela Turcanu-Carutiu, *Semnal de Alarma: Ansamblul rupestru de la Basarabi*, Revista Saeculum, nr. 3 aprilie 2013, Pag. 87-89, Focsani, Vrancea, ISSN 1583-1949
2. RM Ion, RC Fierascu, M.Leahu, ML Ion, D.Turcanu, *Nanomaterials for conservation and preservation of historical monuments*, Proc EWCHP, Bolyano, pp.97-104, 2013
3. RM Ion, RC Fierascu, I.Fierascu, D.Carutiu-Turcanu, *Inorganic consolidants for limestone building stones*, Proc BIODET, Iran, 2013

Conferinte internationale si nationale

1. Cosmina Andreea Lazăr, Adina Roxana Petcu, *New method for the synthesis of gold nanoparticles with controlled size*, RICCCE XVIII, Sinaia, Septembrie 2013.
2. Adina Roxana Petcu, Cosmina Andreea Lazăr, *Oxide-doped silica materials with synergistic adsorption and photocatalytic properties*, RICCCE XVIII, Sinaia, Septembrie 2013.
3. Pop, S.-F., Ion, R.-M., *Thermal analysis of the chemical weathering of chalk stone materials*, BRAMAT, Brasov, 2013
4. RM Ion, ML Leahu, *Nanomaterials for restoration works from Basarabi chalk church,* AMMC Conference, Florence, 2013
5. RM Ion, *Chalk stone conservation with hydroxyapatite -a study case-*, 6th International Congress "Science and Technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin" Athens, Greece 22nd-25th October 2013
6. RM Ion, *Nanomateriale pt restaurarea si consolidarea monumentelor istorice*, Seminar Nano, Academia Romana, mai 2013
7. RM Ion, ML Leahu, D.Turcanu, *Limestone weathering of Basarabi Churches*, ARHEOMET, Bucharest, 2013
8. RM Ion, RC Fierascu, RM Senin, *Bisericutele de creta de la Basarabi. Aspecte stiintifice asupra stadiului actual*, ARHEOVEST, Timisoara, 2013