Etapa III, intitulata: Dezvoltarea unei metode fizico-chimice originale non-distructive, bazate pe ştiinţă coloidala, nanomaterialele şi nanotehnologia pentru restaurarea şi conservarea monumentelor de cretă. Diseminarea rezultatelor digitalizării 3D cu privire la detaliile de interior ale monumentului grafic care genereaza o baza pentru lucrari de reconditionare a pieselor deteriorate, a avut ca obiective principale urmatoarele:

Activitatea 3.1: Dezvoltarea metodelor chimice originale non-distructive, bazate pe Ştiinţa coloizilor şi nanotehnologie

Activitatea 3.2: Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite si a materialelor la scara mare pentru exteriorul monumentelor in aer liber cu suprafete extinse

Activitatea 3.3. : Digitalizarea 3D a detaliilor de interior şi a monumentului grafic care generează o bază pentru lucrarile de restaurare al pieselor deteriorate

Rezumatul etapei

Această etapă a cercetării are ca obiectiv caracterizarea fizico-mecanică și chimică unor probe de material pe bază ce calcar înainte de aplicarea unor tratamente de consolidare.
Sunt incluse trei direcții de cercetare și anume: un studiu pe mortare preparate în laborator și unul pe mostre prelevate din zona monumentului istoric. Provenienţa probelor prelevate: Ansamblu rupestru de la Basarabi, situat în judeţul Constanţa – monument istoric de secoI IX- XI.

In aceasta etapa a fost dezvoltata o metoda chimica originala si nedistructiva, bazata pe chimie coloidala si nanotehnologie pentru indepartarea materialelor hidrofile si hidrofobe de pe peretii de piatra. Astfel au fost prezentate cateva diagrame de faze in sistem pseudo-ternar utile pentru extractia unor componente anorganice si organice de pe diferite obiecte din piatra. Deasemenea pe un set de probe de creta impregnate cu diferite materiale au fost realizate teste de compresiune, analize SEM-EDX si masuratori de porozitate.

In ceea ce priveste adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite si a materialelor la scara mare pentru exteriorul monumentelor in aer liber cu suprafete extinse, au fost realizate un numar impresionant de teste pe cele doua tipuri de mostre, si au fost obntinute rezultate referitoare la: Analiza petrografică, solubilitatea în apă, solubilitate acizilor, absorbţia de apă, retentia higroscopica a umiditatii, Analiza anionilor, Absorbţia tratamentului, Adâncimea de penetrare, modificari de culoare, Transmisia de vapori de apa, Rezistenta la compresiune / Forţa de intindere, Cristalizarea Sarurilor, Teste de îmbătrânire accelerată la intemperii.

Digitalizarea 3D a detaliilor de interior şi a monumentului grafic care generează o bază pentru lucrarile de restaurare al pieselor deteriorate a fost realizata printr-o serie de filme 3D ce prezinta interiorul si exteriorul acestui monument. Din considerente de securizare si protectie a datelor, aceste filme vor putea fi vizualizate numai partial pe website-ul proiectului.

Rezultatele obtinute au fost partial diseminate sub forma de 2 articole ISI, 6 lucrari incluse in bazele de date BDI/B+/B, 2 capitole de carti si 6 participari la conferinte internationale.
Toate obiectivele au fost realizate in totalitate, atat prin rezultatele obtinute, cât și prin diseminarea acestora.

INTRODUCERE

România este posesoarea unui patrimoniu monumental și arheologic impresionant în contextul patrimoniului mondial, legat de unicitatea realizărilor românești. Starea actuală de conservare a impresionantei concentrări de monumente istorice de pe teritoriul românesc impune luarea unor măsuri, care să diminueze și, pe cât posibil, să stopeze procesul de degradare și să împiedice pierderea lor definitivă. Una din consecințele esențiale ale degradării monumentelor istorice supuse complexității factorilor distructivi (condițiile de microclimat, factorii biologici, poluarea atmosferică, factorul uman însuși etc.) este pierderea caracteristicilor materialelor liante aflate în structura acestora. Aceste materiale constituie elementele de coeziune ale componentelor

unui monument istoric, începând cu fundația, zidăria și până la componentele artistice de mare finețe ce împodobesc suprafețele arhitecturale, cum ar fi pictura murală sau decorația în stuc.
Așadar, conservarea-restaurarea arhitecturii, împreună cu componentele sale artistice, presupune în primul rând, găsirea unor soluții de tratament răspunzând deopotrivă principiilor internaționale în domeniu (compatibilitate, reversibilitate, prezentare estetică adecvată, rezistența la îmbătânire, absența efectelor secundare) și specificului materialelor constitutive ale monumentelor noastre.
În ceea ce privește preocupările pe plan internațional privind tematica propusă, problema lianților a devenit în ultimul timp de un mare interes, avându-se în vedere în primul rând, problema compatibilității, principiu esențial în restaurare, și care presupune evitarea oricăror materiale de altă natură decât cele originale și ale căror efecte secundare pot fi imprevizibile. De aceea s-a produs în ultimul timp întoarcerea la ideea că materialele de natură minerală ale vechilor zidării, tencuieli sau suporturi de pictură murală trebuiesc tratate tot cu materiale de natură minerală.
Salvarea acestor monumente este, pentru România, o misiune urgent și dificilă, ținând seama de numărul mare de monumente aflate în pericol, cu valoroase ansambluri de picturi murale interioare și exterioare.

În acest sens, pe baza informațiilor din literatura de specialitate și a analizelor de laborator efectuate pe probe prelevate din diferite monumente istorice, lucrările experimentale s-au axat pe cercetarea și realizarea:
- unor mase liante pe bază de var, care să îndeplinească rolul stratului *arriccio* și al stratului *intonaco*, cu aplicație, în special, în zone supuse mai puțin unor procese de degradare (îngheț-dezgheț, cristalizare săruri);
- creșterea rezistenței maselor liante la fenomenul de îngheț-dezgheț datorat variațiilor severe de temperatură și umiditate, întâlnite în perioada de iarnă
- îmbinarea caracteristicilor mecanice cu cele estetice, în special din punct de vedere al tonalității cromatice, în cazul unei ultime variante de mase liante.

In zilele noastre, investigațiile ştiinţifice joacă un rol esenţial în caracterizarea materialelor obiectelor de artă/artefactelor. Dacă ne referim la caracterizarea unui artefact, putem privi acest lucru din mai multe direcţii, pornind de la încadrarea obiectului într-o anumită zonă geografică, până la perioada de producere, la recunoaşterea tehnicilor şi tehnologiilor de execuţie, autentificării acestuia şi până la starea lui de conservare, a cauzelor şi mecanismelor care au condus la deteriorarea lui. Toate acestea nu ar fi posibil de elucidat fără o cercetare minuţioasă prin contribuţia examinării ştiinţifice, ce poate furniza un tablou complet a compoziţiei obiectului, a tipurilor de degradări, a factorilor care au dus la degradarea acestuia, etc.

O metodă ideală de analiză a artefactelor ar trebui să îndeplinească următoarele condiţii:
-să fie *nedistructivă*, respectând integritatea fizică a materialului obiectului, sau cel mult microdistructiv;
-să fie *rapidă,* astfel permițându-se analizarea unui mare număr de probe sau a mai multor puncte de pe aceasta;
- să fie *universală*, astfel încât un singur aparat să poată fi utilizat pentru analiza mai multor materiale și probe de forme și dimensiuni diferite;
- să fie *uşor adaptabilă*, astfel ca prin aceeaşi tehnică să se poată obţine date compoziţionale globale ale probei, dar și date locale de pe arii mici, de ordinul milimetrilor sau micrometrilor în cazul materialelor eterogene;
- să fie *sensibilă*, analiza să se poată efectua atât pentru elementele majore cât şi pentru elementele în urme;
- să permită *analiza multielement*, astfel printr-o singură măsurătoare să se poată obţine simultan informaţii despre concentrația în elemente majore, minore și în urme prezente în probă.

Activitatea 3.1. Dezvoltarea metodelor chimice originale non-distructive, bazate pe ştiinţa coloizilor şi nanotehnologie

Dezvoltarea metodelor chimice originale non-distructive, bazate pe ştiinţa coloizilor şi nanotehnologie i) dispersii de nanoparticule stabile în medii organice pentru pictura murală şi de conservare a pietrei) ii) microemulsii ulei-în-apă ca soluţii nanocontainer pentru pictura murală și pentru suprafata pietrei iii) microemulsii ulei-în-apă pentru inhibarea cristalizarii sărurilor in medii poroase

Metode chimice nedistructive bazate pe stiinta coloidala si nanotehnologie

Pentru indepartarea unor saruri solubile din medii poroase si a unor compusi hidrofobi de pe peretii de piatra a fost propus un nou sistem de microemulsie Apa/Izopropanol/Brij 30/Ulei de pin. Pentru a intelege mai bine cum se modifica parametrii acestui sistem in functie de adaosul de diferite saruri sau compusi organici au fost trasate diagramele de faze corespunzatoare. Diagramele de faze in sistem pseudo-ternar utilizate in acest studiu au pe axe urmatoarele componente: apa amestecata cu un cosolvent (i.e. izopropanol) in diferite proportii, uleiul (i.e. uleiul de pin) si un surfactant (Brij 30).

Principalele tipuri de microemulsii (Figura 1) sunt:

- Cand uleiul este in exces, microemulsia coexista cu o faza continua de ulei si formeaza un sistem numit W I;
- Atunci cand apa este majoritara, microemulsia este in echilibru cu o faza apoasa continua si se formeaza sistemul W II;
- In sistemul de tip W III, microemulsia este in echilibru atat cu o faza apoasa aflata in exces cat si cu o faza uleioasa in exces;
- In W IV se formeaza doar un singur tip de microemulsie fie apa-in-ulei, fie ulei-in-apa.

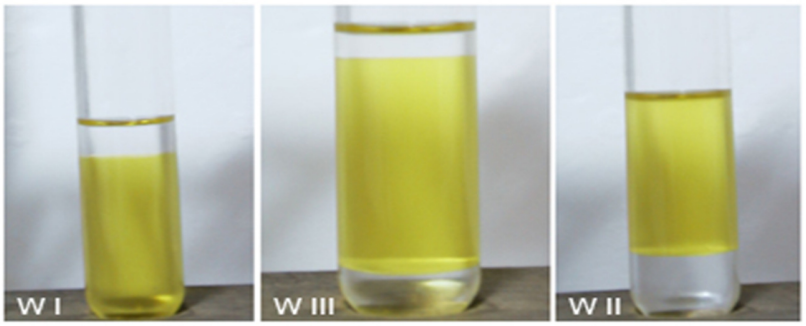


Figura 1. Principalele tipuri de microemulsii

Adaugand saruri anorganice in sistemul Apa/Izopropanol/Brij 30/Ulei de pin nu s-au observat tranzitii de faze ci doar o micsorare a zonei de microemulsie W II pe masura ce concentratia de sare a crescut. Sistemul Apa/Izopropanol/Brij 30/Ulei de pin poate fi recomandat pentru indepartarea compusilor organici si a sarurilor solubile din mediile poroase din piatra sau creta. Comportamentul fazelor in acest sistem ramane nemodificat pe masura ce se adauga diferite concentratii de aditivi, fie ei organici sau anorganici, ceea ce arata stabilitatea ridicata a acestui sistem in diferite medii.

Bibliografie

[1] Chen Q, Shen X, Gao H. J Colloid Interface Sci 2007;308:491-9.
[2] Fleancu MC, Olteanu NL, Rogozea AE, Crisciu AV, Pincovschi I, Mihaly M. Fluid Phase Equilibr 2013;337:18-25.
[3] Sahraoui B, Pranaitis M, Iliopoulus K, Mihaly M, Comanescu AF, Moldoveanu M, Rau I, Kazukauskas V. Appl Phys Lett 2011;99:2433041-3.

Activitatea 3.2.

Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite si a materialelor la scara mare pentru exteriorul monumentelor in aer liber cu suprafete extinse

Analiza petrografică, solubilitatea în apă, solubilitate acizilor, absorbţia de apă, retentia higroscopica a umiditatii, Analiza anionilor, Absorbţia tratamentului, Adâncimea de penetrare, modificari de culoare, Transmisia de vapori de apa, Rezistenta la compresiune / Forţa de intindere, Cristalizarea Sarurilor, Teste de îmbătrânire accelerată la intemperii.

Cercetări preliminare asupra probelor supuse investigaţiilor

Această etapă a cercetării are ca obiectiv caracterizarea fizico-mecanică și chimică unor probe de material pe bază ce calcar înainte de aplicarea unor tratamente de consolidare.

Sunt incluse trei direcţii de cercetare și anume: un studiu pe mortare preparate în laborator și două studii de caz pe monumente istorice.

Așadar, natura probelor este următoarea:

- probe de mortare preparate în laborator (Modele de laborator),
- probe prelevate de rocă de natură calcaroasă.

Proveniența probelor prelevate: Ansamblu rupestru de la Basarabi, situat în județul Constanța – monument istoric de secoI IX- XI.

A. Probe model preparate in laborator

Studiu privind modele de laborator- epruvete realizate din mortare pe bază de var

Consideraţii generale privind mortarele pe bază de var

Mortarele fac parte din categoria materialelor monolitice cu structură poroasă. În cazul mortarelor cu liant de var și nisip ca agregat, liantul are o bună plasticitate și o bună capacitate de reținere a apei. Mortarele de var au întărire lentă, procesul de carbonatare având loc foarte lent, încât chiar și după 365 de zile reacția nu are loc complet [1].

Pentru acest studiu, materiile prime și compozițiile sub raport liant/agregat pentru prepararea mortarelor au fost stabilite pe baza datelor de literatură dar și din cele obținute în urma analizelor efectuate pe diferite monumente istorice. Compozițiile mortarelor vechi destinate fie tencuielilor fie ca suport al picturilor murale, conform datelor de literatură erau preparate pe raport volumetric 1:1, 1:2…..1:3 12,13,14 . Stratul de arriccio se prepara cu agregat mai grosier, nisipul, în timp ce pentru intonaco se opta pentru nisip fin ca agregat sau acesta se prepara cu fibre vegetale (câlți,pleavă, paie) cu rol de armătură.

S-au utilizat următoarele materii prime pentru prepararea mortarelor ca modele de laborator:

- var stins în groapă (pastă de var)
- nisip poligranular standardizat, certificate conform ISO 679:2009, furnizat de firma Societe Nouvelle du Littoral (Franța);
- nisip pentru construcții, sortimentul grosier, furnizat de firma Baulinic (Apasida)
- Pulbere de praf de cărămidă argiloasă arsă.

Descrierea materiilor prime utilizate în prepararea mortarelor

Varul stins în groapă, var aeriansau var gras, a fost achiziționat dintr-o groapă de var. Acesta se prezintă sub formă de pastă onctuoasă, vechimea sa fiind de cca. 3 ani.

Nisipul poligranular standardizat nu prezintă nicio impuritate în compoziția lui (săruri, alte adaosuri), conform buletinului de calitate CEN, EN196-1, ce însoțește produsul.

Nisipul grosier este un nisip cuarțos, prezintă o granulație 0-0,4, 0-1, 1-3 și este un produs commercial destinat pentru construcții. Firma producătoare nu menționează date privind procentele amestecului granulometric. Conform datelor de pe ambalaj, acesta conține: SiO_2 (97-98,5), Fe_2O_3 -max.0,2%, Al_2O_3 –max. 1%, oxizi de potasiu șu sodium, max0,4%, alte impurități, 0,4%.

Modul de preparare a modelelor de laborator (epriuvete) și condiții de păstrare
Varul pastă prezintă un conținut de apă, suficient în obținerea unor produse omogene de mortare. Amestecarea materialelor constitutive a fost făcută manual iar turnarea în epruvete s-a realizat la scurt timp de la preparare.
Probele de mortare au fost realizate sub formă de epruvete conform STAS 2634-80- Mortare obișnuite pentru zidărie și tencuială. Turnarea materialului s-a realizat în cinci straturi, în tipare prismatice de 4x4x4 cm. S-a asigurat un pat de hârtie de filtru în interiorul tiparului pentru o mai bună absorbție a apei din materialul turnat. Tiparele cu material au fost păstrate timp de 4 zile acoperite cu hârtie de filtru. După această perioadă de timp epruvetele au fost decofrate și păstrate într-o încăpere ai cărei parametric de microclimate au fost de 20± 5 o C și umiditate relativă a aerului de 65 ± 5%.

Caracteristici fizico-mecanice determinate
Densitatea aparentă- Materialele monolitice poroase sunt caracterizate prin densitatea aparentă. Densitatea aparentă se calculează cu formula:
$\rho a = m/V$ (g / cm3)
în care: m = masa epruvetei în stare atmosferică normal, exprimată în grame;
V = volumul epruvetei, exprimată în metri cubi.
Determinarea s-a efectuat după 90 de zile de la decofrare, aceasta constând în măsurarea dimensiunilor epruvetei și cântărirea acesteia. Rezultatele au fost date pe media a cinci determinări pentru aceeași probă.

Absorbția de apă s-a determinat prin metoda imersării totale în apă, conform standardului prevăzut în Norma 7/81 din Caietului de laborator editat de ICCROM 15.
Determinarea a constat în aducerea probelor la masă constantă prin uscarea lor în etuvă la o temperatură de 90 ^{O}C timp de 12 ore, cântărirea probei uscate apoi imersarea treptată în apă distilată pentru a evita blocarea aerului în porii epruvetei.
Cântărirea probei umede s-a efectuat după 24 de ore de la imersarea totală, aceasta repetându-se la interval de 8 ore, până când diferența de masă între două cântăriri nu a depășit 0,2%. Probele au fost supuse unei reuscări în etuvă la o temperatură de 90 ^{O}C până la masa constantă m_o.
Metoda și calculele au fost efectuate pentru trei determinări din aceeași compoziție de mortar. Formula de calcul după care s-a determinat capacitatea de absorbție de apă a fost următoarea:

$abs = (m_1 - m_o)/m_o \times 100$ (%)

unde: m_o – masa epruvetei uscate, exprimată în grame;
m_1 – masa epruvetei umede, exprimată în grame.
Rezultatele privind capacitatea de absorbție de apă sunt expuse în tabelul 4.
Datele obținute arată că nu sunt diferențe semnificative în privința capacității absorbției de apă.

Porozitate deschisă
Porozitatea mortarelor este dată de prezența porilor dar și a fisurilor/microfisurilor. O parte din pori sunt formați chiar în mortarul proaspăt supus uscării prin deplasarea apei, fie prin evaporare în aer fie prin absorbție în pereții straturilor adiacente (zidărie, un alt strat de mortar)- porozitate primară. O altă parte din pori sunt rezultatul interacțiunii mortarului întărit cu factorii de mediul- porozitate secundară, ca o cauză a proceselor fizice (îngheț-dezgheț, de exemplu), proceselor chimice legate de prezența sărurilor, a colonizării biologice [16,17].
Sunt mai multe metode de evaluare a porozității unui mortar, una dintre acestea bazîndu-se pe determinarea absorbției de apă, cunoscându-se faptul că apa pătrunde prin capilarele mortarului umplând spațiile libere. Așadar, plecând de la rezultatele obținute la calculul absorbției de apă, se

poate face o apreciere aproximativă a porozității probelor de mortare (porozitatea deschisă sau porozitatea aparentă exprimată în procente.
Formula de calcul este:

$$\%P = Vp/Va \,.\, 100$$

unde Vp = volumul porilor
Va = volumul apparent (volumul solidului ce include și spațiile ocupate de pori)
Conform calculelor valorile obținute pentru porozitatea aparentă sunt date în tabelul 5.

Rezistența mecanică.
Epruvetele 2x2x16 cu compozițiile de mortar propuse au fost încercate după 90 de zile de la decofrare, conform STAS….. adaptat la dimensiunea epruvetelor confecționate
Procesul de carbonatare în condițiile ambientale descrise în subcapitolul II.1.3, în cazul mortarelor pe bază de var este lent, de aceea încercările de natură fizico-mecanică nu se pot realiza la 28 de zile și 56 de zile prevăzute pentru mortare cu adaosuri hidraulice. Incercările pentru determinarea rezistențelor mecanice la compresiune și încovoiere au fost facute după 90 de zile de la prepararea probelor modele de laborator.

Rezistența la compresiune și încovoiere
Rezistențele compresiune și încovoiere s-au determinat prin solicitarea la presa hidraulică de laborator. Viteza de încărcare a fost de 6 mm/min iar distanța dintre reazeme de 8milimetri.
Rezistența la încovoiere s-a calculate cu formula:

$$R\hat{\imath} = \frac{3\ \text{Fînc.x}\ 8}{2\text{x}2\text{x}2^2} \quad \text{N/mm}^2$$

Rezistența la compresiune măsoară forța maximă de compresiune suportate de resturile de prismă rezultate prin solicitarea la încovoiere.
Calculul rezistenței la compresiune s-a făcut după formula iar valorile au fost exprimate în MPa
Calculul Rc = Fc/4 N/mm^2
Unde Fc este forța maximă de rupere și 4 aria solicitată a jumătății de prismă.
Rezultatele pentru rezistențele mecanice la încovoiere și compresiune:

Tabel. 1.Caracteristici fizico-mecanice ale probelor de mortar

Cod probă	Raport var/nisip	Granulație nisip	Densitate aparentă g/cm^3	Abs. apă %	Porozitate %	Rezistența mecanică	
						Încovoiere (MPa)	Compresiune (MPa)
P1	1:2(v/v) Nisip standardizat	0,08-0,16 0,16-0,2	1,856	10,30	18,75	0,3	2,2
P2	1: 2(v/v) Nisip cuarțos	granulație produs	1,940	10,21	19,54	0,22	2,7
P3	1:2 (v/v) Nisip standardizat	granulație produs	1,983	8,45	16,21	0,15	2,6
P4	1:3 (v/v) Nisip standardizat	granulație produs	2,025	7,95	15,79	0,3	3
P5	1:3 (g/g) Nisip standardizat	granulație produs	1,998	7,93	15,61	-	-

Probele P1, P2, P3 sunt identice sub raport liant/agregat. P1 și P3 conțin nisip standard dar de granulații diferite. Pentru proba P1 s-au îndepărtat fracțiile granulometrice grosiere. Se observă că porozitatea probei P1 este cu 13,54%mai mare decât a probei P3, din care se trage concluzia că o

distribuție granulometrică mai largă asigură o mai bună umplere a spațiilor intergranulare, ceea ce are ca rezultat o scădere a porozității mortarului. După cum se observă din tabel și absorbția de apă este mai mare, cu 17,96 % în cazul probei P1, ca rezultat al porozității mai mari.
În cazul probelor P3 și P4 , creșterea proporției de agregat a condus la o ușoară creștere a densității aparente și o scădere a absorbției de apă, ceea ce era de așteptat.
Rezistența mecanică depinde de tipul și dozajul de liant, raportul apă/liant, de granulozitatea nisipului. Pe de altă parte, rezistența mecanică la compresiune crește cu cât este mai lung timpul de la începutul carbonatării, chiar de două ori de la 90 de zile la 365 zile. Există o dependență între porozitate și rezistență mecanică și anume rezistența mecanică la compresiune crește cu scăderea porozității, ceea ce se reflectă și în cazul probelor noastre.
Mortarele de tencuire/gletuire, inclusive pentru lucrări exterioare, au rezistența la compresiune în domeniul 0,4-7,5 N/ mm^2. Acestea se clasifică după rezistența la compresiune în patru clase (CS-compression strength), conform nivelelor de performanță date în tabelul 8, conform ASRO SR EN 998-1: 200418

Tabel. 2. Clase de mortar de tencuire/gletuire

Clasa de mortar de tencuire	Rezistența la compresiune N/ mm^2
CSI	0,4- 2,5
CSII	1,5- 5,0
CSIII	3,5-7,5
CSIV	≥ 6

Mortarele preparate în acest studiu se încadrează în clasa CSII ca nivel de performanță.

Caracterizarea fizico-chimică a materialelor constitutive din probele de mortar ca modele de laborator

Spectrele XRF au fost înregistrate cu un aparat portabil marca S1 TITAN 800 (firma Bruker) capabil să identifice 37 de elemente printer care și elmentele ușoare : Mg, Al și Si
Caracterizarea din punct de vedere elemental a fost efectuată numai pe proba P4 (mortar var/nisip 1:3 -model de laborator)
Prin analiza de fluorescență de raze X s-au determinat următoarele elemente în probă:
- Elemente majoritare: Ca (43%), Si (25,9 %)
- elemente minoritare: Mg (2,8%), Al(0,69%), P(0,67%), Fe(0,20%) S(0,17%), Cl(0,11%), K(0,10%), Ti(0,04%),
- Elemente în urme: Cu(0,0028%),Sr(0,0024%) .

Compoziția elementală și rapoartele cantitative sunt în concordanță cu materialele constitutive ale probei supuse determinărilor. Având în vedere că nisipul poligranular pe bază de silice nu conține nicio impuritate, înseamnă că elementele minoritare aparțin pastei de var folosite. Magneziul era de așteptat întrucât varul aerian conține întotdeauna un conținut de carbonat de magneziu ($MgCO_3$). Fe și Al sunt elemente caracteristice argilelor. Varul pastă folosit poate conține argilă ca impuritate. Fosforul se poate datora fie prezenței unui fosfat ca impuritate fie unei colonizări biologice. Clorul se poate datora prezenței unor săruri ale unor metale alcaline/ alcalino-pământoase, ce conțin Cl^- ca anion.

B. Studiu privind probe reale

Prelevarea probelor

Probele de fragmente de rocă au fost colectate din imediata vecinătate a monumentului, din mai multe puncte. Fiecare probă a fost ambalată în recipient de plastic, etichetate, specificându-se locul de prelevare.

Metode de analiză, aparatura utilizată

Prin metodele analitice propuse în această cercetare s-au încercat să se lămurească unele aspecte cu privire la rocile de cretă ce alcătuieşte monumentul, şi anume caracterizarea acestora - compoziţie, morfologie, microstructură şi factorii determinanţi de degradare.

Probele de cretă prelevate din zona monumentului (probe detaşate din monument fără posibilitatea de a mai fi introduse în acesta) au fost analizate prin următoarele tehnici analitice:

a. Analiza petrografică, realizată cu un microscop Leica DM750 P cu polarizare, şi microscop cu sistem optic infinit Olympus BX -40. Toate aceste microscoape au diverse accesorii pentru microscopie fluorescentă, lumină.
b. Analiza de difracţie de raze X (XRD) a fost efectuată cu un difractometru DRON UM1 folosind un filtru de fier pentru radiaţia CoKα (1.79021Å) . De asemenea, compoziţia mineralogică a pietrei a fost determinată prin difracţie de raze X pe pulberi (XRD), cu un Difractometru Philips PW 1840, 40kV/20mA, radiaţie Cu Ka).
c. Analiza termică au fost efectuată cu un Sistem Mettler Toledo Thermo - gravimetric TGA / SDTA 823e, în intervalul de temperatură de 25 °C la 1000 °C, în aer, cu 60 ml/min, la o rată de încălzire de 10 °C/min, în creuzet de alumină. Analiza DSC a fost efectuat pe un instrument Metter-Toledo DSC 823e.
d. Fluorescenţa de raze X cu dispersie după energie (EDXRF) a fost efectuată cu un instrument EDXRF PW4025, de tip Minipal - Panalytical, cu detector de rezoluţie Si (Li) - 150 eV la 5,89 keV (Mn - Kα - line). Un tub Rh - cu o tensiune de accelerare de 50 kV şi un filtru primar de Pd cu grosime 0,05 mm au fost utilizate pentru excitaţie.
e. Dimensiunea particulelor şi distribuţia mărimii lor au fost măsurate cu Dynamic Light scattering (DLS), cu instrumentul Zetasizer.
f. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) s-a realizat cu un Microscop electronic de baleiaj Quanta 200 realizând măriri de peste 100000x.
g. Microscopia de forţă atomică (AFM) a fost realizată cu un sistem Agilent 5500 SPM.
h. Elementele metalice au fost determinate prin spectrometrie ICP - MS utilizând un spectrometru Optima 2100 DV ICP – OES (Perkin Elmer).
i. Stereo-microscopia a fost realizată cu un microscop binocular Optika (20x – 40x).
j. Ion cromatografia a fost utilizată pentru identificarea şi dozarea anionilor prezenţi în probele analizate. S-a utilizat un cromatograf DIONEX DX-500. Eluentul a fost carbo-natul de sodiu şi bicarbonatul de sodiu, la o viteză de eluţie de 2 ml/min, iar pentru sepa-rarea anionilor s-a utilizat o coloană de 4 mm.
k. Umezeala din rocile analizate a fost determinată cu un aparat Extech MO280, ce permite măsurarea ne-invazivă a umezelii din materiale de construcţie pe suprafeţe mici 40 × 40 mm, şi în condiţii de umiditate de la 0 la 60% RH (non-condensing).

Analiza petrografica

Studiul petrografic s-a realizat cu un microscop optic marca OLYMPUS BX 50 echipat cu o cameră digital. În urma studiului petrografic, se pot face următoarele consideraţii din punct de vedere litologic şi concluzii privind roca de cretă, specific zonei Basarabi. Zona Basarabi este reprezentată din punct de vedere litologic prin calcare argiloase pelagice, de vârstă senoniană (Cretacic superior), constituite din organisme micro şi nannoplanctonice. Calcarele sunt foarte fine, friabile şi conţin un procent important de minerale argiloase (aprox. 23 %).

Zona prezintă mai multe surse de heterogenitate:

- la nivel megascopic – un sistem fisural orientat, predominant, NW – SE.
- la nivel macroscopic – prezenţa unor benzi de concreţiuni alcătuite din silex (accidente silicioase), situate la diverse niveluri în masa calcarelor. Acestea au proprietăţi mecanice şi reologice total diferite de cele ale calcarelor (duritate, rezistenţă la deformare, etc.)
- la nivel microscopic – prezenţa mineralelor argiloase şi un sistem fisural microscopic care, în timp, va conduce la dezagregarea masivului.

Creta de la Basarabi este un c**alcar argilos bioclastic. Creta** (o varietate a calcarelor de precipitaţie) este poroasă, fin granulară şi relativ friabilă (slab coezivă, prăfoasă, de culoare albă). Este formată predominant din calcit şi se consideră ca o rocă slab afectată de transformări

diagenetice. Unele varietăţi conţin cantităţi însemnate de microorganisme (de ex. foraminifere). Masa fundamentală a rocii este constituită din calcit microcristalin. Alți constituienți înglobați în masa de calcit sunt minerale argiloase , constituienți autigeni (oxizi și hidroxizi de fier) și constituienţi bioclastici (foraminifere). Textura pentru bioclaste este echigranulară iar pentru liant microcristalină. Structura calcitului este de precipitație chimică și organogenă. Diageneză: recristalizări locale ale calcitului

Conţinutul în carbonat de calciu în probele studiate variază între 76,1389 şi 76,6739 %.

De asemenea, analiza petrografica s-a realizat **prin microscopie electronică de baleiaj SEM-EDS.** Metoda a fost folosită în identificarea compoziției elementale pe o probă de cretă din afara ansamblului. Totodată au fost efectuate imagini electronomicroscopice punctual pe suprafața probei, în intervalul de magnitudini (500X- 10000X). Pentru acest studiu s-a folosit un microscop electronic de baleiaj marca PHENOM PRO X.

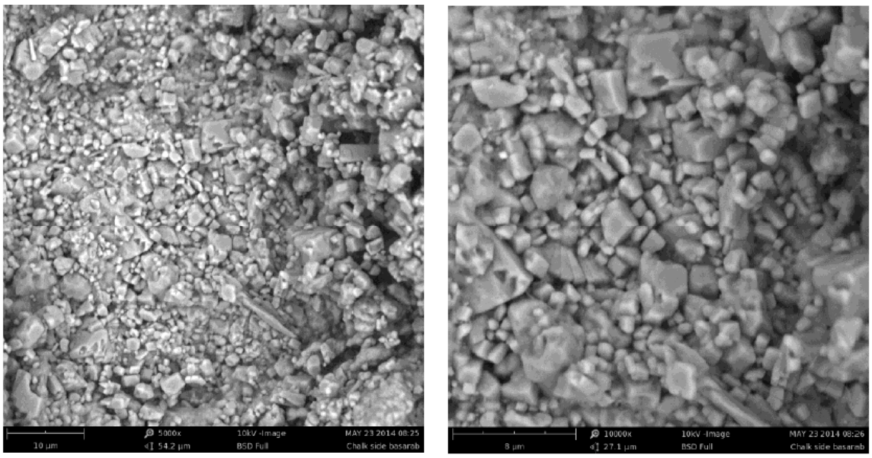


Fig.2. Imagini electronomicroscopice pe probă de calcar: c. magnitudine5000X; d. magnitudine 10000x.

Imaginile electronomicroscopice efectuate pe proba de rocă de cretă pun în evidență faptul că aceasta prezintă o eterogenitate atât morphologic cât și la nivel microstructural. Se observă formațiuni cristaline de calcite (μm) și formațiuni mai mari de silice- SiO2 de formă romboidală. Sub aspect microstructural se observă că există zone mai compacte mai puțin poroase și zone care prezintă pori largi de diferite dimensiuni (între mai cu o porozitate scăzută

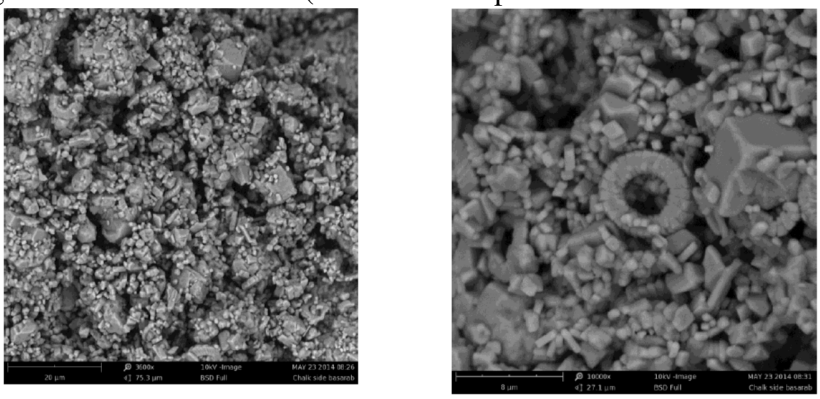


Fig. 3. Imagini electronomicroscopice punctuale pe probă de calcar
d. magnitudine-10000X- fragmente de organisme fosilizate de formă circulară

În figura 3. sunt puse în evidență atât cristalele de calcit, silex cât și formațiuni fosilizate de organism foraminifere. **Textura**: microcristalină; **Structura:** diagenetică; **Constituenţi:** - autigeni: silice, calcit, oxizi și hidroxizi de fier; bioclaste: radiolari, foraminifere. **Diageneză: -** recristalizări locale ale silicei si silicifierea foraminiferelor. **Silex –** termen folosit pentru

silicolitele nodulare informe din depozitele de cretă. Reprezintă accidente uşor detaşabile de culoare albă – gălbuie la suprafaţă şi cenuşie – neagră în spărtură (concoidală). Suprafaţa accidentului este microgranulară, cu aspect porţelanos, constituită dintr-un amestec de calcedonie şi opal globular cu material carbonic. Silexurile sunt constituite din calcedonie micro – criptocristalină, cu tendinţă de asociere în snopi sau sub formă de sferule. Prin spectroscopia FTIR au putut fi puse în evidenţă benzile de absorbţie caracteristice pentru carbonatul de calciu ($CaCO_3$) şi gips (CaSO4 . 2 H2O). Prin analiza calitativă elementală XRF pe o probă de cretă aparţinând sitului ansamblului rupestru, s-au identificat ca :
- elemente majoritare cu rapoartele procentuale aferente- Ca (53,4 %), S (0,122%)
- elemente minoritare cu rapoartele procentuale aferente - Si (9%), Fe (1,6 %), P(0,86 %) , K (0,51%), Mg (0,47%), Cl (0,15%), Al (1,4%), Ti (0,14%), Pb(0,023%), S (0,0122%)0

Tehnici fizico-mecanice de investigaţie

Densitatea aparentă

Mortarele fac parte din clasa materialelor monolitice cu structură poroasă.. Acestea sunt caracterizate prin densitate aparentă.

Densitatea sau densitatea absolută (ρ) este masa, m, a unităţii de volum absolute.

Densitatea aparentă sau masa volumică a materialelor, specifică materialelor poroase, oferă informaţii preliminare destre alte proprietăţi, cum ar fi conductivitate termică, duritate, modulul de elasticitate şi rezistenţele mecanice.

Adaptarea tehnicilor de aplicare stabilite si a materialelor la scara mare pentru exteriorul monumentelor in aer liber cu suprafete extinse

Pentru aceste studii s-au preparat in laborator suspensii de nanoparticule de oxalati de calciu, si de apatite libere sau complexate cu metale. Retetele acestora nu vor fui prezentate in acest material intrucat fac obiectul uneor cereri de brevet. Se vor prezenta in continuare numai cateva din rezultatele testelor realizate pe aceste materiale, in special cele ale mostrelor reale de creta tratate cu aceste nanomateriale.

Aplicarea consolidantilor

Aplicarea consolidantilor pe probele model a fost efectuată de imersie până la saturaţie. După fiecare ciclu toate probele au fost acoperite pentru o zi de un capac uşor deschisă pentru a evita evaporarea rapidă a solventului. A doua zi capacul a fost îndepărtat şi specimenele au fost expuse la condiţii de laborator pentru a obţine probe uscate. Următorul ciclu de aplicare s-a făcut în cazul în care exemplarele au devenit complet uscate. Pentru probele de creta, acesti consolidanti au fost aplicati prin pulverizare.

Porozitatea

Determinarile de porozitate au fost efectuate pe un aparat Quntachrome NOVA 2200e. Eroarea de masuratoare a instrumentului este ± 5%. Inainte de analiza propriu-zisa, probele au fost degazate 3 h la 150 °C sub o presiune de 0.334 MPa in atmosfera de azot. Suprafata specifica a fost calculata aplicand ecuatia Brunauer-*Emmet-Teller* (BET), iar distributia in functie de dimensiune a porilor a fost determinata pe baza modelului *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH). Porozitatea si distributia in functie de dimensiune a porilor sunt factori foarte importanti care controleaza absorbtia si transportul fluidelor intr-un material din piatra. Rezultatele obtinute pentru cele 11 probe au fost inregistrate in Tabelul 3.

Tab. 3. Parametri obtinuti pe baza modelului BJH pe izotermele de adsorbtie/desorbtie de N_2

Proba	**Suprafata specifica (m^2/g)**	**Volumul de pori (cm^3/g)**
creta BS	10,274	0,017

$CaC_2O_4T_1$	3,2	0,02
$CaC_2O_4T_2$	4,2	0,03
creta tratata cu CaC_2O_4 (1)	23,023	0,034
creta tratata cu CaC_2O_4 (2)	6,347	0,012

Materialele studiate prezinta valori ale suprafetei specifice destul de mici (< 20 m^2/g) (Tabelul 3).

Proprietăţi fizice care măsoară comportarea materialelor faţă de apă (solubilitatea în apă, solubilitate acizilor, absorbţia de apă, retentia higroscopica a umiditatii)

Apa constituie un factor de degradare asupra materialelor în diverse aplicaţii în monumentele istorice, indiferent de provenienţa acesteia. Deteriorarea monumentelor istorice se produce prin acţiuni fizice cum sunt fenomenele fizico-mecanice apărute la alternanţa uscare/saturare sau îngheţ/dezgheţ, cât şi prin atac chimic al substanţelor dizolvate. Majoritatea materialelor prezente în monumentele istorice au cararacter hidrofil, motiv pentru care sunt vulnerabile faţă de acţiunea distructivă a apei.

Apa se deplasează prin porii deschişi şi fisurile superficiale ale materialului poros prin:

- Absorbţie în porii mari datorită gravitaţiei;
- Absorbţie capilară, sub acţiunea forţelor de tensiune superficiala;
- Permeabilitate, în condiţiile unui gradient de presiune;
- Difuzie, datorată gradientului de umiditate [8].

Prezenţa apei în porii deschi în cazul materialelor caracteristice monumentelor istorice contribuie la micşorarea rezistenţelor mecanice şi la micşorarea durabilităţii prin creşterea vulnerabilităţii la acţiunea ciclurilor de uscare-umezire şi îngheţ-dezgheţ.

Capacitatea de absorbţie de apă

Capacitatea de absorbţie de apă măsoară cantitatea de apă reţinută de un material în porii deschişi sau permeabili. Cea mai uzuală metodă de determinare a acestui parametru este prin imersie totală în apă. Metoda este simplă şi constă în aducerea la masă constant a probelor apoi imersarea acestora treptat în apă distilată sau deionizată.

Analiza anionilor **a fost realizata prin cromatografie ionică, ce** a fost utilizata pentru a identifica sărurile solubile (cationi şi anioni) prezente în probe. Analizele au fost efectuate pe un DIONEX DX-500 cromatograf. Eluentul a fost carbonat de sodiu şi bicarbonat de sodiu cu un debit de 2 ml / min, şi o coloană de 4 mm pentru separarea anioni. Analiza calitativă prin cromatografie ionică a permis evidenţierea anionilor anorganici existenţi în faza soluţie, obţinută după tratarea probelor cu apă ultrapură. Ionii evidenţiaţi prin cromatografie ionică sunt: clorură, azotat şi sulfat.

Anionul sulfat este cel care apare în regiunile cele mai afectate, din cauza echilibrelor chimice care se stabilesc la suprafaţa zidurilor afectate de umiditatea în exces: Ionii clorură provin din compoziţia sărurilor solubile existente în materiale de construcţie, în timp ce ionul azotat poate proveni fie din apele freatice fie ca un rezultat al poluării.

In ceea ce priveste **Cristalizarea Sarurilor si Testele de îmbătrânire accelerată la intemperii**, s-au realizat teste de identificare a sarurilor existente in piatra, dar si in imprejurimile acestui monument si in special in lacul Fantanita, din imediata apropiere a monumentului, precum si analiza pietrelor in urma imersarii lor in solutii de saruri.

Creşterea cristalelor de sare este dăunătoare, si de obicei este atribuită cristalizarii, cauzata de evaporarea sau răcirea soluţiilor de sare în piatră. Cele mai agresive sunt: NaSO4-10H2O (mirabilit), o sare extrem de solubila care derivă din hidratarea NaSO4 (tenardit), ceea ce creşte volumul pietrei cu aproximativ 70-250%, si kieseritul (MgSO4 x 6H2O), care se transformă în

epsomite (MgSO4 x · 7H2O) cu o creștere a volumului pietrei de 173%. Pentru apa lacului Fantanita, au fost identificati sulfați (1426,75 mg / l vs. 600 mg / l pentru apa reziduală) (STAS 8601-70), cloruri (645 mg / l vs. 500 mg / l în apa reziduală) (SR ISO 9297/01) și o duritate (53.93 ODH fata de 10 ODH) (SR ISO 6059/2008). Ceilalți parametri de apă au valori nu au depășit valorile standard pentru apă reziduală. Prezența lor în lac ar putea fi sursa principala pentru sărurile responsabile de degradarea peretilor maonumentului. De asemenea, prin analiza valorile obținute prin ICP-EAS, a putut fi observată valori identice sau mai mari pentru Na și Mg, pentru apa lacului prin comparație cu probele prelevate de la cretă diferite locații ale bisericii. Din analiza termică, ar putea fi identificate atât Mg și Na sulfați hidratati și anhidri (Figura 4). Sărurile insolubile (mai ales carbonați) nu cristalizează, mai ales din cauza solubilității lor crând un strat consistent in sol. Din cauza solubilitatii lor scăzute, sărurile ușor solubile cristalizeaza de multe ori chiar sub suprafață și provoca umflarea, detașarea și pierderea de fragmente din peretele unde ajung acestea. Printre acestea, gipsul este sarea predominantă (CaSO4-2H2O). Sărurile foarte solubile sunt în mare parte cloruri și nitrați (clorură de sodiu NaCl, NaNO3 azotat de sodiu, azotat de potasiu KNO3). Sărurile fiind higroscopice în medii umede rămân în soluție si contribuie la producerea de acumulari locale solide (patch-uri). Din cauza marii lor solubilitati, cristalizarea necesită o evaporare puternica care are loc în special pe suprafața provocând pagube limitate. Când se produce cristalizarea, apar eflorescențe, dar uneori cristalizarea se raspandeste sub stratul de suprafață, care afectează coeziunea si conduce la sub-eflorescente.

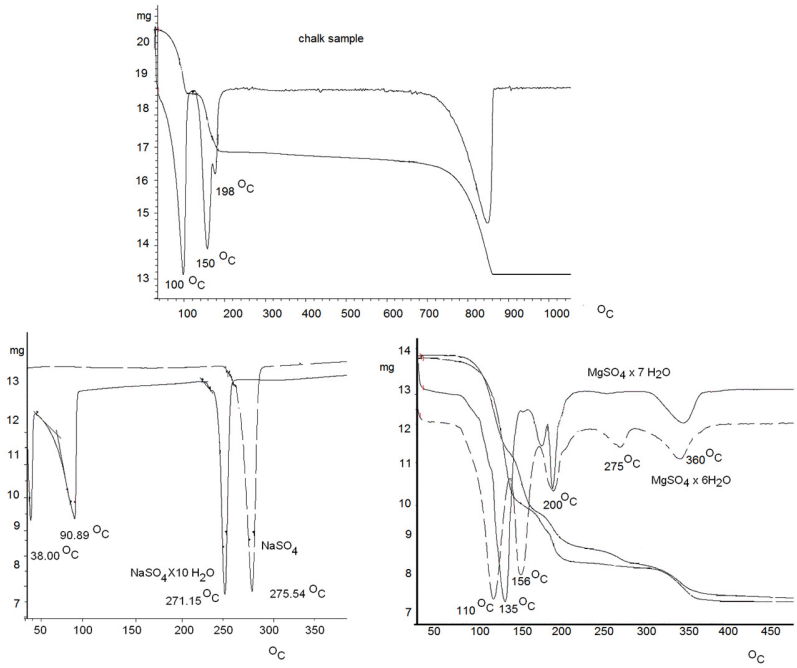


Fig.4. Analiza termica a probelor de creta (sus) si a sarurilor de cristalizare

Încercări mecanice ale materialelor

Încercările se referă la aplicarea unui tip de solicitare, (static, dinamocă, ciclică), prin care se simulează, în condiții de laborator, natura eforturilor, la intensitatea maximă pe care materialul este capabil să o suporte până la rupere. Încărcarea materialului s-a făcut în regim static. Solicitările în regim static la compresiune și încovoiere se caracterizează prin creșterea progresivă, de la zero la valoarea maximă, a forței ce acționează asupra materialului / epruvetei de încercare.

Rezistența la compresiune: Rc (N/mm^2) se determină prin aplicarea, până la rupere, a unei forțe uniform distribuite pe suprafața unei epruvete prismatice și este dată de raportul dintre forța de rupere, F și aria, S a secțiunii pe care acționează.

Rezistența la încovoiere: (N/mm^2) se determină pe epruvete prismatice cu secțiune dreptunghiulară sau pătrată. Dacă forța este centrată median pe o prismă simplu rezemată, cu

distanța l între reazeme, având secțiunea de lățime b, și înălțime h, rezistența la încovoiere este dată de relația:

Teste de compresiune: Rezistența la compresiune s-a determinat cu echipamentul de încercări mecanice Z010, Zwick/Roell. Probele au avut aceeasi forma initiala, cubica, aria supusa testarii fiind de 100 mm^2. Datele inregistrate la testul de compresiune se regasesc in Tabelul 4.

Tabel 4. Rezistenta la compresiune a probelor

Nr. Crt.	**PROBA**	**A [mm^2]**	**Fmax [N/mm^2]**	**ε-F max [%]**
1.	**creta Bs**	100	1,08	10,08
2.	**creta+CaC_2O_4 (1)**	100	18,12	9,08
3.	**creta+CaC_2O_4 (2)**	100	14,60	79,31
9.	**$CaC_2O_4T_1$**	Proba sub forma de pulbere		
10.	**$CaC_2O_4T_2$**	Proba sub forma de pulbere		

Comparand rezultatele la testele de compresiune pentru toate probele de creta tratata se poate afirma ca cea mai rezistenta este creta+ CaC_2O_4 (2).

Rezistenta la compresiune este masurata si cu ciocan Silver Schmidt prin testarea probei la adâncimea este de 5 mm, în timp ce rezistenta la gaurire este de 10 mm. Acest adâncime a fost impusă de rezistența de piatră și de fezabilitate a măsurătorilor.

Tabel 5. Rezistenta la gaurire si Rezistenta la compresiune

Proba	Tratament	Rezistenta la gaurire (N) (10 mm)	Rezistenta la compresiune (Silver Schmidt) (MPa) (5 mm)
Model	Netratat	6.2±1.73	11±4.0
	CaC_2O_4	9.63±2.31	13.33±3
Creta	Not treated	13.19±1.83	20±3.2
	CaC_2O_4	6.18±2.52	40±2.3

Absorbtia apei se masoara prin capilaritate, iar rezultatele obtinute dupa tratamentul cu consolidanti denota ca aceste probe sunt mai compacte si mai putin permeabile la apa. Acțiunea scăzuta a capilaritatii poate proteja piatra împotriva eroziunii de către săruri sau baze de solubile in apa.

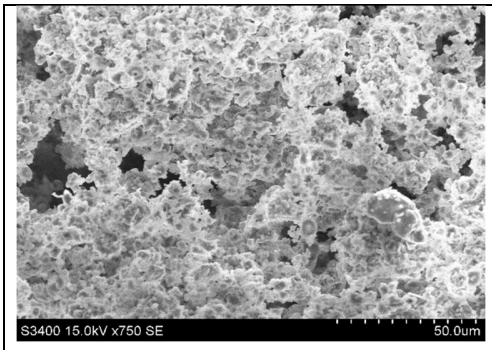
Tabel 6. Absorbtia apei

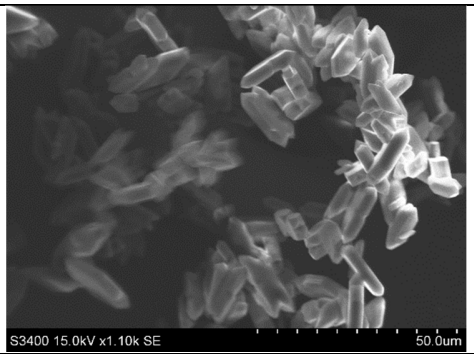
Proba	Tratament	Apa absorbita (cc/cm^2s)
Model	Netratata	2.87±0.09
	CaC_2O_4	2.33±0.08
Creta	Netratata	2.22±0.10
	CaC_2O_4	1.08±0.22

.

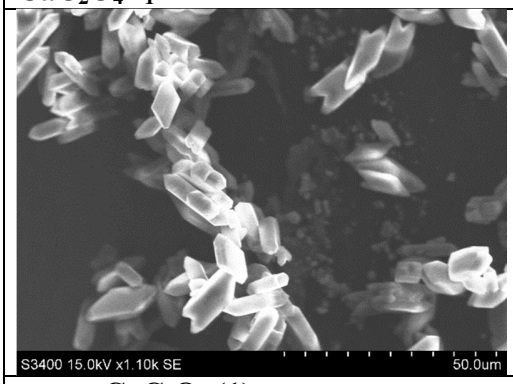
Analiza SEM și EDX:

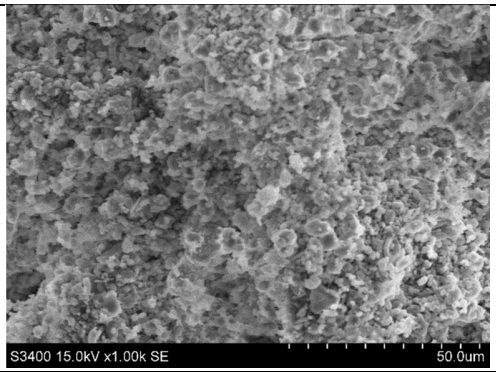
Analizele s-au efectuat cu ajutorul echipamentului, Hitachi, S3400N, tip II, iar analiza elementară cantitativă a probelor a fost realizată cu ajutorul EDX (Thermo, Ultra chimică, Noran System 7, NSS model, 2000000counts/sec), cu sensibilitate până la câteva procente atomice. Determinarile s-au efectuat pe suprafete distincte de pe proba (pe granula).





$CaC_2O_4T_1$	CaC2O4T2





creta+CaC_2O_4 (1)	**creta+CaC_2O_4 (2)**

Fig.5. Analize miscroscopice penru oxalati de calciu si creta tratata cu oxalati de calciu

Adancimea de penetrare: Realizata prin stereomicroscopie, care ne indica o distributie uniforma a produsului de consolidare si acoperirea omogena a golurilor din piatra.

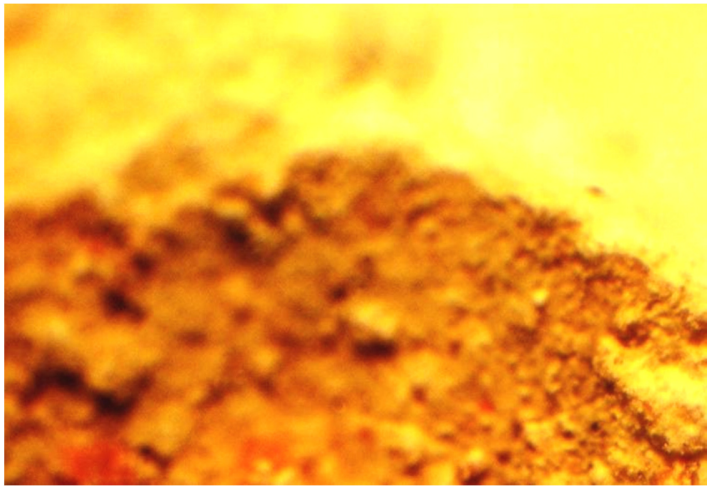


Fig. 6. Stereomicroscopia probelor tratate cu CaC2O4 (T2)

O exemplificare a celor doua tipuri de probe analizate in aceasta etapa (model si real) este prezentata in figurile de mai jos.

Fig, 7. Aspectul unei probe model (sus) si real (jos) dupa tratamentul cu oxalati de calciu in suspensie nano.

Modificare de culoare a cretei

Proprietățile optice au fost măsurate cu un Spectrofotometru JASCO V-570 UV-VIS-NIR, cu sferă integratoare ILN 472. Spectrofotometrul dispune de un sistem cu dublu fascicul cu monocromator, cu sursă de lumină o lampă cu halogen cu lungimea de undă 330 - 2500 nm, cu o rezoluție de 0,5 nm. Nodificarea absolută în îngălbenire se calculează cu formula:

$$\text{Schimbarea de îngălbenire, } b^* = \left|b_f^* - b_i^*\right|$$

unde:

b^*_f = îngălbenire inițială

b^*_i = îngălbenire finală

În funcție de schimbarea de îngălbenire, se cunosc următoarele clase:

Stabile $b^* \leq 3$

Moderat stabil: $b^* > 3$ și ≤ 8

Instabile: $b^* > 8$

In cazul cretei tratate cu oxalat de calciu, se inregistreaza o valoare a parametrului $b^* < 3$, ceea ce denota o stabilizare a cretei prin tratare cu acesti consolidanti.

<u>Activitatea 3.3.</u>

Digitalizarea 3D a detaliilor de interior şi a monumentului grafic care generează o bază pentru lucrarile de restaurare al pieselor deteriorate

Aceste digitalizare a fost realizata prin intermediul a patru filme care prezinta detalii de interior si exterior, punand la dispozitia potentialilor vizitatori a acestui monument, dar si evidentierea pentru investigatori a unor detalii de zone degradate, si nu in ultimul rand a unor posibile solutii de consolidare si resaturare a acestui monument. Din considerente de securizare si protectie a datelor, aceste filme vor putea fi vizualizate numai partial pe website-ul proiectului.

Bibliografie selectiva

1. Vlad, A, M. , Niculescu, G. Metode instrumentale de analiză în artă şi arheometrie, Ed. Performantica, Bucureşti, 2013
2. M., Middendorf, J. J. Hughes, K. Callebaut, G.,Baronio, I.,Papayianni, Investigative methods for the charcterisation of historic mortars - Part 1: Mineralogical characterization RILEM TC 167-COM: Characterisation of Old Mortars with Respect to their Repair
3. Vlad, A, M., Niculescu, G. Metode instrumentale de analiză în artă şi arheometrie, Ed. Performantica, Bucureşti, 2013
4. Tite, M. S., Methodsof Physical Examination in Archaeology, Seminar Press (1972)
5. Ferretti, M., Scientific Investigation of Works of Art, ICCROM, Roma, 1994
6. Derrick M. R., Doehne E. F., Parker , Dusan A.E., Stulik, Some New Analytical Techniques for use in Conservation, JAIC 33 2: 171-184
7. Teoreanu, I., Nicolescu, L., Ciocea, N., Moldovan, V.Introducere în ştiinţa materialelor anorganice, Editura Tehnică, Bucureşti, 1987
8. Gheorghe, M., Materiale de construcţii, vol. I, Editura Conspress, Bucureşti 2010
9. Steopoe, Al. Materiale de construcţie Editura Tehnică, Bucureşti, 1964
10. Moldodan, V. Materiale de Construcţie, ICB, 1979
11. J. Lanas and J.I. Alvarez, Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior, Cement and Concrete Research, vol.33, 2003
12. V.N. Iung, Bazele tehnologiei lianţilor, Editura de Stat pentru Arhitectură şi Construcţii, 1954, pp. 3-441
13. I. Istudor, Consideraţii tehnice asupra unor picturi murale din România (epocile antică, medievală şi modernă), în Revista Monumentelor Istorice, anul XXXII, nr.1, 2001-2003
14. Borrelli, E., Porosity, Arc Laboratory Handbook, ICCROM, Rome, 1999
15. Torraca, G, /Porous building materials/ Rome, ICCROM, 1988, pp.110-121
16. M. Thomson, J-E Lindqvist, J. Elsen, C.J.W.P. Groot, RILEM Report 28:Characterisation of old mortars with respect to their repair: Chapter 2.5: Porosity of mortars, Copyright 2005 RILEM
17. ASRO SR EN 998-1:2004 Specificaţie a mortarelor pentru zidărie. Partea I:Mortare pentru tencuire şi gletuire
18. Cazalla O., Navarro C. R., Sebastian E., Cultrone G. 2000. "Aging of Lime Putty: Effects on Traditional Lime Mortar Carbonation", Journal of American Ceramic Society, Vol. 33
19. P.Vavrova,P.Kotlik, / Study of lime putty′ s characteristics, www.fce.vutbr.cz./.../ Vavrova- Petra.pdf

Denumirea indicatorilor		UM/an	
Indicatori de proces	Numarul de proiecte realizate în parteneriat international	1	1
	Mobilitati interne	0	3
	Mobilitati internationale	0	4
	Valoarea investitiilor în echipamente pentru proiecte	0	
	Numarul de întreprinderi participante	-	
	Numarul de IMM participante	1	1
Indicatori de rezultat	Numarul de articole publicate sau acceptate spre publicare în fluxul stiintific principal international		2
	Number of articles published in journals indexed AHCI or ERIH Category A or B (applies to the Humanities only)	0	6
	Number of chapters published in collective editions, in major foreign languages, at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0	2
	Number of books authored in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0	
	Number of books edited in major foreign languages at prestigious foreign publishing houses (applies only to Social Sciences and Humanities)	0	
	Factorul de impact relativ cumulat al publicatiilor publicate sau acceptate spre publicare		2, 807
	Numarul de citari normalizat la domeniu al publicatiilor	0	
	Numarul de cereri de brevete de invenţie inregistrate (registered patent application), în urma proiectelor, din care:	0	
	- naţionale (în România sau în altă ţară);	0	
	- la nivelul unei organizaţii internaţionale (EPO/ PCT/ EAPO/ ARIPO/ etc.)*	0	
	Numarul de brevet de inventive acordat (granted patent), în urma proiectelor, din care:	0	
	- naţionale (în România sau în altă ţară);	0	
	- la nivelul unei organizaţii internaţionale (EPO/ PCT/ EAPO/ ARIPO/ etc.)*	0	
	Veniturile rezultate din exploatarea brevetelor şi a altor titluri de proprietate intelectuala	0 mii lei	
	Veniturile rezultate în urma exploatarii produselor, serviciilor şi tehnologiilor dezvoltate	0 mii lei	
	Ponderea contributiei financiare private la proiecte	0 %	
	Valoarea contributiei financiare private la proiecte	0 mii lei	110.000