MINISTERUL EDUCAŢIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA "VALAHIA" DIN TÂRGOVIȘTE
IOSUD – ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL INGINERIA MATERIALELOR

MATERIALE INOVATIVE ȘI TEHNICI UTILIZATE ÎN CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU

- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT-

Coordonator de doctorat: Prof. Univ. Dr. Chim. Rodica-Mariana Ion

Doctorand: Ing. Lorena Iancu

Târgoviște
2020

Cuprins

Pag

Teza de doctorat

	Teză	Rez
I. Partea teoretică	13	7
1. Introducere	13	7
1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	15	8
1.2. Structura tezei de doctorat	16	10
2. Tipuri de distrugeri ale suprafețelor pieselor de patrimoniu cultural cauzate de factori interni și externi	18	
2.1. Umiditatea	19	
2.2. Poluanții atmosferici	20	
3. Tipuri de materiale utilizate în conservarea și restaurarea pieselor de patrimoniu cultural	22	
3.1. Materiale utilizate în conservarea artefactelor de piatră	22	
3.1.1. Polimeri organici sintetici	23	
3.1.2. Alcoxisilanii	26	
3.1.3. Materiale anorganice	27	
3.1.4. Hidroxiapatita	34	
3.1.5. Metode de obținere	36	
3.1.6. Hidroxiapatita carbonatată	47	12
3.1.7. Sinteza hidroxiapatitei carbonatate	48	
3.2. Tehnici analitice de investigare	56	
3.3. Concluzii	58	
II. Partea experimentală	59	13
4. Sinteza de materiale din clasa hidroxiapatitei carbonatate	59	13
4.1. Sinteza hidroxiapatitei carbonatate (CHAp)	59	13
4.2. Sinteza hidroxiapatitei carbonatate modificată cu diferiți ioni metalici	62	14
4.3. Concluzii	63	
5. Tehnici experimentale de investigare	64	15
5.1. Tehnici de investigare a materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate	64	15
5.1.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)	64	15
5.1.2. Spectroscopie Raman	64	
5.1.3. Difracție de raze X (XRD)	65	15
5.1.4. Microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS)	65	16
5.1.5. Microscopie electronică cu transmisie (TEM)	65	
5.1.6. Împrăștierea dinamică a luminii (DLS)	66	
5.1.7. Analiza termogravimetrică (TGA/DTG)	66	
5.2. Metode de caracterizare a probelor model tratate cu hidroxiapatite carbonatate..	66	16
5.2.1. Teste colorimetrice	67	16
5.2.2. Testul de absorbție a apei	68	17
5.2.3. Testul de umiditate	68	

5.2.4. Absorbția picăturii de apă 68
5.2.5. Testul de capilaritate 69
5.2.6. Testul de îngheț - dezgheț 70 17
5.2.7. Testul de cristalizare a sărurilor 70 18
5.2.8. Porozitatea 71 18
5.2.9. Testul de rezistență la compresiune 71 19
5.2.10 Testul de determinare a conținutului de sulfați 72
5.2.11. Analiza termogravimetrică 73
5.2.12. Unghiul de contact 73
5.2.13. Testul de exfoliere 73
5.2.14. Microscopie optică 74
5.2.15. Analiza petrografică 74
5.2.16. Spectrometria de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă (WDXRF) 74
6. Investigarea materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate 75 19
6.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) 75 19
6.2. Spectroscopie Raman 76
6.3. Difracție de raze X (XRD) 77 20
6.4. Microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS) 80 23
6.5. Microscopie electronică cu transmisie (TEM) 81
6.6. Împrăștierea dinamică a luminii (DLS) 81
6.7. Analiza termogravimetrică (TGA/DTG) 84
6.8. Concluzii 85
7. Tip de suprafață investigată: piatră artificială preparată în laborator şi piese fără valoare de patrimoniu 86 24
7.1. Obținerea pietrelor artificiale preparate în laborator 86 24
7.2. Tratarea pietrelor artificiale cu hidroxiapatite carbonatate 87 24
7.3. Caracterizarea pietrelor artificiale tratate 89 25
7.3.1. Teste colorimetrice 90 25
7.3.2. Testul de absorbție a apei 93 27
7.3.3. Testul de umiditate 94
7.3.4. Absorbția picăturii de apă 95
7.3.5. Testul de capilaritate 98
7.3.6. Testul de îngheț - dezgheț 99 27
7.3.7. Testul de cristalizare a sărurilor 110 29
7.3.8. Testul de rezistență la compresiune 119 35
7.3.9. Testul de determinare a conținutului de sulfați 121
7.3.10. Porozitatea 121 36
7.3.11. Analiza termogravimetrică 123
7.3.12. Unghiul de contact 124
7.3.13. Testul de exfoliere 125
7.3.14. Microscopie optică 125
7.3.15. Microscopie electronică cu baleiaj (SEM) 126

7.4. Concluzii 127
7.5. Studiu de caz 129 38
7.5.1. Scurt istoric al Castelului Corvinilor și al Turnului Pustiu 129 38
7.5.2. Alegerea tipului de consolidant și a metodei de tratare 131 40
7.5.3. Investigarea probelor de la Turnul Pustiu 132 40
7.5.3.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR) 133 41
7.5.3.2. Teste colorimetrice 133 41
7.5.3.3. Testul de absorbție a apei 135 42
7.5.3.4. Determinarea conținutului de sulfați 135
7.5.3.5. Analiză termogravimetrică 136
7.5.3.6. Caracterizarea geologică 136 43
7.5.3.7. Microscopie electronică cu baleiaj (SEM)..... 139
7.5.3.8. Testul de carbonatare 141
7.5.3.9. Testul de exfoliere 143
7.5.4. Concluzii 144
8. Concluzii generale, contribuții originale, perspective și lista lucrărilor publicate 145 45
8.1. Concluzii generale 145 45
8.2. Contribuții originale 145 45
8.3. Perspective de cercetare 148 48
8.4. Lista lucrărilor publicate 149 48
Anexa 1 Planul experimental al tezei de doctorat 161
9. Bibliografie 163 53

În rezumatul tezei de doctorat:

*** figurile, tabelele și bibliografia păstrează numerotarea din teza de doctorat.**

Cuvinte cheie: hidroxiapatită carbonatată, nanoemulsie, derivați metalici ai hidroxiapatitei carbonatate, FT-IR, XRD, SEM-EDS, TGA-DTG, TEM, DLS, consolidare, piatră artificială, castelul Corvinilor, Turnul Pustiu.

Listă de abrevieri

CHAp - hidroxiapatită carbonatată;

Me-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu ioni metalici;

Ag-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu argint;

Sr-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu strontiu;

Ba-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu bariu;

Zn-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu zinc;

K-CHAp - hidroxiapatită carbonatată substituită cu potasiu;

FT-IR - spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier;

XRD - difracție de raze X;

SEM-EDS - microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X;

ΔE^*_x - diferența totală de culoare raportată la martor;

ΔL_x^* - diferența de luminozitate;

Δa_x^* - deviația cromatică a coordonatelor a;

Δb_x^* - deviația cromatică a coordonatelor b;

μ_g - coeficient de gelivitate;

WDXRF - spectrometria de fluorescență de raze X cu dispersie după lungimea de undă;

DT - Turnul Pustiu (Deserted Tower).

Mulțumiri

Realizarea şi definitivarea acestei teze de doctorat se datorează unei strânse colaborări, sprijin şi încredere acordate de către colegii de muncă, cercetători din cadrul **institutului**, cadrele didactice din comisia de îndrumare, cât şi de către membrii familiei, astfel încât doresc să le adresez tuturor câteva cuvinte de mulţumire.

În primul rând doresc să mulțumesc conducătorului meu de doctorat, doamnei profesor universitar doctor chimist **Rodica-Mariana ION** pentru sprijinul necondiţionat acordat pe toată perioada studiilor doctorale, pentru nenumăratele îndrumări care au condus la realizarea acestei teze de doctorat dar și pentru contribuția la formarea mea profesională.

În al doilea rând doresc să mulţumesc colegilor mei din ICECHIM, echipa 11 care m-au susținut și m-au ajutat pe parcursul elaborării tezei de doctorat, în mod special dr. Ing. **Ramona-Marina Grigorescu** şi drd. Ing. **Madalina Elena David**.

Pe acestă cale țin să multumesc tuturor persoanelor din Institutul de Cercetare Științifică și Tehnologică Multidisciplinară (ICSTM, Târgoviște) cu care am colaborat în nenumărate rânduri printre care prof. univ. dr. ing. Cristiana Rădulescu, Sofia Teodorescu, Ioana Daniela Dulama, Raluca Stirbescu, Anca Gheboianu, Ioan Alin Bucurica.

Doresc să mulţumesc părinţilor mei, surorii mele și tututor prietenilor care au fost alături de mine pe tot parcusul desfașurarii tezei de doctorat (pe întreaga durată a studiilor doctorale), pentru înțelegerea, suportul moral, susținerea și răbdarea de care au dat dovadă.

Abstract

Scopul tezei de doctorat a urmărit sintetizarea prin nanoemulsie a materialelor inovative și caracterizarea hidroxiapatitei carbonatate și a derivaților săi metalici utilizate ca substanțe consolidante ale pietrelor artificiale și a obiectelor de patrimoniu cultural.

Hidroxiapatita carbonatată (CHAp) și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, și K) s-au caracterizat prin următoarele metode de investigație analitică specifice materialelor aplicate în conservare/restaurare: spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), spectroscopie Raman, difracție de raze X (XRD), microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS), microscopie electronică cu transmisie (TEM), împrăștierea dinamică a luminii (DLS), analiza termogravimetrică (TGA/DTG). S-au preparat 5 derivați metalici ai hidroxiapatitei carbonatate prezentând dimensiuni și morfologii precise, structură hexagonală de tip AB, un grad ridicat de cristalinitate și o dimensiune a cristalitei mult mai redusă, în comparație cu hidroxiapatita comercială.

Pietrele artificiale cu o compoziție similară cu probele istorice au fost obținute și tratate prin diferite metode cu hidroxiapatita carbonatată; probele de piatră au fost apoi analizate pentru a studia eficacitatea agenților de consolidare anorganici prin diferite tehnici: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț-dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, porozitate, analiză termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM. Pentru toate eșantioanele model tratate cu CHAp și Me-CHAp s-a îmbunătățit rezistența la compresiune și hidrofobicitatea comparativ cu martorul. De asemenea, eșantioanele tratate au fost mai rezistente la îmbătrânirea artificială îngheț-dezgheț și cristalizarea sărurilor.

Pe baza rezultatelor obținute pe pietrele artificiale tratate, au fost selectate substanțele de consolidare și metoda de aplicare corespunzătoare, iar eficacitatea lor a fost testată pe eșantioane istorice colectate de la Castelul Corvinilor - Turnul Pustiu, Hunedoara. Probele CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp care au fost aplicate prin pensulare, nu afectează parametrii de culoare. Din studiile efectuate se poate concluziona, ca derivații metalici ai CHAp au arătat cea mai bună eficiență de consolidare.

I. Partea teoretică

1. Introducere

Bunurile culturale care aparțin patrimoniului cultural au o valoare inestimabilă, deoarece constituie indicatorii evoluției tehnice, culturale, sociale, economice și spirituale ale umanității, fiind principala moștenire pe care o avem de la strămoșii noștrii și este datoria noastră să o păstrăm într-o stare bună și asumată, fără a fi afectat caracterul original al perioadei în care au fost construite și să o transmitem mai departe generațiilor viitoare în starea lor autentică.

Conservarea și restaurarea patrimoniului cultural este un domeniu provocator, adesea dificil de abordat datorită numeroaselor particularități și necesități și în ciuda creșterii numărului de cercetări elaborate în ceea ce privește patrimoniul cultural, cele mai multe dintre produsele disponibile și utilizate în mod obișnuit și metodologiile au fost împrumutate din alte domenii și sunt adesea adaptate ținând cont de cerințele specifice și esențiale de conservare, cum ar fi eficacitatea, compatibilitatea și durabilitatea.

Restaurarea desemnează procedurile de tratament, care sunt destinate să readucă bunurile culturale într-o stare cunoscută sau asumată, adesea prin adăugarea de materiale.

Conservarea reprezintă preocuparea de bază a cercetărilor actuale care însumează întreaga activitate de descoperire şi aplicare a celor mai adecvate metode pentru protejarea obiectelor de patrimoniu cultural de acţiunea factorilor dăunători din natură sau de deteriorările produse de oameni.

Conservarea obiectelor de patrimoniu cultural include următoarele etape: examinarea, documentarea, tratamentul și îngrijirea preventivă. Stabilizarea reprezintă procedurile de tratament care sunt destinate să mențină integritatea bunurilor culturale pentru a minimiza deteriorarea.

Consolidantul reprezintă un produs care aplicat pe o suprafață degradată sau fragilă are rolul de a îmbunătății rezistența mecanică a bunurilor culturale pentru a minimiza deteriorarea, îi prelungește durata de viață fără să îi modifice culoarea și aspectul. Consolidantul este necesar să satisfacă diferite criterii esențiale de conservare: eficacitate, reversibilitate, compatibilitate, durabilitate.

Materialele de piatră cu caracter mineral-anorganic, datorită proprietăților lor hidrofile, sunt deteriorate prin atacul acid (cauzat de ploi și umiditate), cristalizarea ciclică a sărurilor solubile, lumină și intervențiile omenești neprofesionale [3]. Prin urmare, este necesar să se dezvolte materiale (micro și nano) compatibile cu piatra naturală și artificială [4] pentru utilizarea lor în restaurarea/conservarea obiectelor de patrimoniu cultural.

În ultimele decenii s-a acordat o atenție deosebită protejării obiectelor care apațin patrimoniului cultural cu scopul de a identifica cele mai adecvate metode de aplicare a materialelor și a studia eficiența tratamentelor de consolidare.

În ultimul timp hidroxiapatita este unul dintre materiale cele mai intens studiate, datorită proprietăților deosebite pe care le prezintă și multiplelor sale aplicații în diverse domenii de utilizare. În această lucrare s-a urmărit obținerea materialelor pe bază de hidroxiapatită pentru aplicații în domeniul conservării și restaurării obiectelor de patrimoniu cultural. Hidroxiapatita și fosfații de calciu au fost inițial propuși ca o nouă clasă de materiale pentru consolidarea și protecția pietrelor carbonatate (marmura, calcar) [5-7] și ulterior au fost studiați pentru conservarea substraturilor suplimentare, incluzând gresie, pietre sulfatate, beton, picturi murale și hârtie [8].

Luând în considerare importanța conservării și restaurării patrimoniului cultural, se conturează necesitatea sintetizării și caracterizarii unor materiale inovative din clasa apatitelor, care sa fie aplicate pe probele model cu scopul de a testa eficiența agentului de consolidare.

Studiile efectuate, care au stat la baza elaborării prezentei teze de doctorat, au avut în vedere sinteza și caracterizarea de materiale din clasa hidroxiapatitelor carbonatate, substituite cu variați ioni metalici, obținerea pietrelor artificiale, tratarea acestora cu diferite tipuri de hidropxiapatite carbonatate obținute în laborator și testarea probelor tratate prin diferite tehnici de investigație cu scopul de a studia eficiența agentului de consolidare pe bază de hidroxiapatită carbonatată asupra probelor model. Materialele astfel obținute pot avea potențiale aplicații în domeniul conservării și restaurării obiectelor cu valoare culturală și istorică.

În concluzie, tema studiată reprezintă un subiect de cercetare actual, de o importanță semnificativă, atât la nivel național, cât și internațional. Aprofundarea acestei teme de cercetare poate genera noi soluții inovative și tehnici, care să respecte principiile de restaurare impuse de normativele actuale.

1.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Scopul tezei de doctorat cu titlul ”Materiale inovative și tehnici utilizate în conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu” îl reprezintă sinteza și caracterizarea de materiale inovative din clasa hidroxiapatitelor carbonatate, substituite cu diferiți ioni metalici prin tehnica nanoemulsiei, care prezintă proprietăți performante și utilizarea acestor agenți de consolidare cu scopul de a testa eficiența acestor produse asupra pietrelor.

Teza a urmărit, de asemenea, obținerea pietrelor artificiale cu o compoziție asemănătoare cu cele ale probelor istorice, tratarea acestora prin diferite metode cu diverse tipuri de hidroxiapatite carbonatate și testarea probelor prin variate tehnici de investigație cu scopul de a studia eficiența agentului de consolidare pe bază de hidroxiapatită carbonatată asupra probelor model și de asemenea un studiu de caz pe eșantioanele prelevate de la Turnul Pustiu-Castelul Corvinilor.

Obiectivul general al tezei îl constituie dezvoltarea de noi agenți consolidanți anorganici, testarea performanței lor pe probele model de piatră și ulterior pentru utilizarea acestor materiale în practica de conservare și restaurare a pieselor de patrimoniu cultural.

Principalele **obiective specifice** ale acestei teze sunt:

- Evaluarea tipurilor de distrugeri ale suprafețelor pieselor de patrimoniu cultural cauzate de factori interni și externi.
- Un studiu al literaturii de specialitate referitor la tipurile de materiale utilizate în practica de conservare și restaurare a pieselor de patrimoniu cultural, precum și principalele tehnici analitice de investigare.
- Obținerea hidroxiapatitei carbonatate (CHAp) și a hidroxiapatitei carbonatate modificate cu diferiți ioni metalici (Me-CHAp, unde Me=Ag, Sr, Ba, Zn, și K) prin metoda nanoemulsiei.
- Caracterizarea CHAp și a Me-CHAp sintetizate în laborator prin următoarele metode de investigație analitică specifice materialelor aplicate în conservare/restaurare: spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), spectroscopie Raman, difracție de raze X (XRD), microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS), microscopie electronică cu transmisie (TEM), împrăștierea dinamică a luminii (DLS), analiza termogravimetrică (TGA/DTG).
- Obținerea probelor de piatră artificială cu o compoziție asemănătoare cu cele ale probelor istorice.
- Tratarea pietrelor artificiale cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate și aplicarea agentului de consolidare prin 3 metode: imersare, pensulare, pulverizare la trei concentrații diferite: 0,1 g/l, 0,25 g/l și 0,5 g/l.
- Investigarea acestor produse înainte și după tratare, prin variate tehnici de caracterizare, cu scopul de a studia eficacitatea agentului consolidant asupra pietrelor: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț - dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, porozitate, analiza termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM.

- Un studiu de caz care cuprinde: un scurt istoric al Castelului Corvinilor și al Turnului Pustiu, alegerea consolidanților pe bază de hidroxiapatită carbonatată și aplicarea acestora prin metoda pensulării pe probelor prelevate de la Turnul Pustiu - Castelul Corvinilor, Hunedoara și investigarea acestor produse înainte și după tratare cu scopul de a studia eficacitatea materialelor inovative asupra probelor istorice.
- Concluziile generale și originale, contribuțiile proprii, perspective de cercetare, precum și diseminarea rezultatelor prin publicare de articole și participarea la conferințe naționale și internaționale.

1.2. Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat cu titlul ”Materiale inovative și tehnici utilizate în conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu” este structurată în 9 capitole după cum urmează:

Capitolul 1 cuprinde o scurtă introducere în care sunt prezentate aspecte generale referitoare la conservarea și restaurarea patrimoniului cultural. De asemenea, în cadrul acestui capitol sunt prezentate obiectivul general și specific, precum și structura tezei de doctorat.

În **Capitolul 2** sunt incluse tipurile de distrugeri ale suprafețelor pieselor de patrimoniu cultural cauzate de factori interni și externi. Principalii factori sunt: oxigenul atmosferic, poluanții atmosferici, lumina, temperatura și umiditatea și alți factori.

În **Capitolul 3** sunt prezentate date din literatura de specialitate în ceea ce privește tipurile de materiale utilizate în practica de conservare și restaurare a pieselor de patrimoniu cultural, metodele de sinteză, precum și principalele tehnici analitice de investigare.

În **Capitolul 4** sunt cuprinse contribuţiile originale referitoare la sinteza materialelor pe bază de hidroxiapatită carbonatată și a hidroxiapatitei carbonatate substituite cu diferiți ioni metalici (Me-CHAp, unde Me=Ag, Sr, Ba, Zn, și K) prin metoda nanoemulsiei, care prezintă o serie de avantaje: costuri relativ reduse, simplitate în realizare, temperatură de reacție redusă, reactivi ușor solubili în apă, al căror pH poate fi ajustat pentru a menține bazicitatea mediului de reacție.

În **Capitolul 5** sunt descrise principalele tehnici de investigare a materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate și metodele de caracterizare ale probelor model tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate.

În **Capitolul 6** sunt prezentate caracterizarea materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate și a CHAp substituite cu diferiți ioni metalici obținute prin metoda nanoemulsiei prin următoarele tehnici de investigație analitică specifice materialelor aplicate în conservare/restaurare: spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), spectroscopie Raman, difracție de raze

X (XRD), microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS), microscopie electronică cu transmisie (TEM), împrăștierea dinamică a luminii (DLS), analiza termogravimetrică (TGA/DTG).

Capitolul 7 cuprinde: obținerea probelor model, tratarea pietrelor artificiale cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate sintetizate și aplicarea agentului de consolidare prin 3 metode: imersare, pensulare, pulverizare la trei concentrații diferite: 0,1 g/l, 0,25 g/l și 0,5 g/l, precum și caracterizarea pietrelor artificiale tratate, cu scopul de a testa eficiența agentului de consolidare asupra probelor model. Pietrele artificiale tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate s-au caracterizat prin următoarele tehnici: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț - dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, porozitate, analiza termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM.

De asemenea în acest capitol este prezentat un studiu de caz care este structurat în 3 părți după cum urmează: un scurt istoric al castelului Corvinilor și al Turnului Pustiu, alegerea tipului de consolidant și a metodei de tratare și investigarea probelor istorice. În cadrul acestui studiu de caz cercetarea s-a axat pe aplicarea consolidanților pe bază de hidroxiapatită carbonatată prin metoda pensulării pe probele provenind de la Turnul Pustiu - Castelul Corvinilor, Hunedoara, caracterizarea și testarea eficienței acestuia. Probele de la castelul Corvinilor – Turnul Pustiu (DT-martor) și cele tratate cu diferite tipuri de materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate au fost investigate prin următoarele tehnici: spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier, teste colorimetrice, testul de absorbția apei, determinarea continutului de sulfați, analiza termogravimetrică, analiza elementară EDS, microscopia electronică de scanare, determinarea rugozității suprafeței, testul de carbonatare și testul de exfoliere.

Capitolul 8 al prezentei teze de doctorat include concluziile generale, contribuțiile proprii, perspective de cercetare care au rezultat în urma cercetărilor efectuate, precum și lista principalelor articole ISI, non-ISI, capitole de carte publicate, participarea la conferințe naționale și internaționale, cereri de brevet depuse la OSIM și premiile, medaliile, distincțiile obținute prin proces de selecție.

În finalul tezei de doctorat în **Capitolul 9** sunt incluse referințele bibliografice care au fost consultate pe parcursul elaborării tezei.

3.1.6. Hidroxiapatita carbonatată

Hidroxiapatita carbonatată este un material versatil datorită stabilității chimice și cristalinității sale. Formula chimică a CHAp este $Ca_{10}(PO_4)_{6x}(CO_3)_x(OH)_2$ [169], și indică faptul că celula este formată din trei unități: fosfor, carbonat și calciu. În funcție de modul de substituție al ionului carbonat, CHAp se poate clasifica în trei tipuri:

- în structura hidroxiapatitei ionul CO_3^{2-} este schimbat cu ionul OH^- și i se atribuie o substituție de tip A;
- când ionii CO_3^{2-} sunt inlocuiți de PO_4^{3-}, i se conferă o substituție de carbonat de tip B;
- în cazul în care substituția de carbonat este de tip AB, sunt înlocuiți ambii ioni de PO_4^{3-} și OH^- [170].

Structura plană a CO_3^{2-} și legătura mai slabă între Ca^{2+} și CO_3^{2-} decât legătura Ca^{2+} cu PO_4^{3-} prezintă multe schimbări în caracteristicile apatitei, scade lungimea axială a, crește lungimea axială c [171], rezistența mecanică se îmbunătățește și se modifică solubilitatea apatitei.

În figura 2 este prezentată structura cristalografică a hidroxiapatitei carbonatate de tip A, B și AB. Hidroxiapatita carbonatată de tip AB este cea mai stabilă structură comparativ cu tipurile A și B [179].

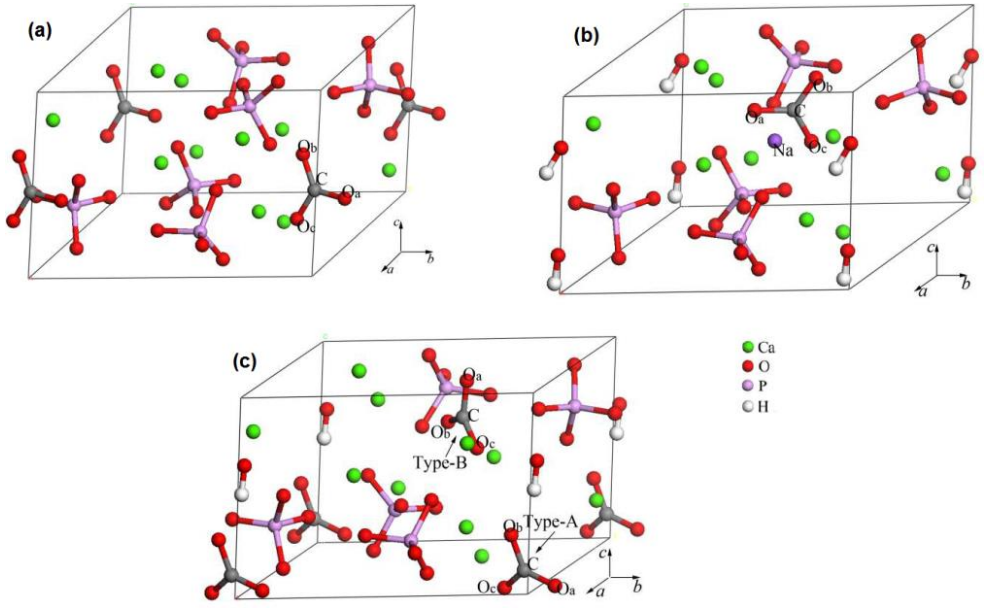


Figura 2: Structura cristalografică a hidroxiapatitei carbonatate (a) tip A, (b) tip B și (c) tip AB [179]

II. Partea experimentală

4. Sinteza de materiale din clasa hidroxiapatitei carbonatate

Selectarea metodei adecvate de sinteză pentru CHAp joacă un rol important în obținerea materialelor care pot fi utilizate pentru aplicații în domeniul conservarii și restaurării obiectelor de patrimoniu cultural. În cele ce urmează este descrisă metoda de sinteză a hidroxiapatitei carbonatate și a CHAp substituită cu diferiți ioni metalici prin tehnica nanoemulsiei, cu scopul de a obține materiale cu proprietăți performante, care să fie utilizate ca agenți de consolidare pentru materialele pe baza de piatră.

4.1. Sinteza hidroxiapatitei carbonatate (CHAp)

Pentru prepararea hidroxiapatitei carbonatate s-a selectat metoda nanoemulsiei adaptată după Zhou și colaboratorii [124]. Spre deosebire de alte metode de sinteză ale HAp, obținerea hidroxiapatitei carbonatate prin tehnica nanoemulsiei, prezintă o serie de avantaje: costuri relativ reduse, simplitate în realizare, temperatură de reacție redusă, reactivi ușor solubili în apă, al căror pH poate fi ajustat pentru a menține bazicitatea mediului de reacție. Procesul de sinteză pentru obținerea CHAp prin metoda nonoemulsiei este ilustrat în figura 3.

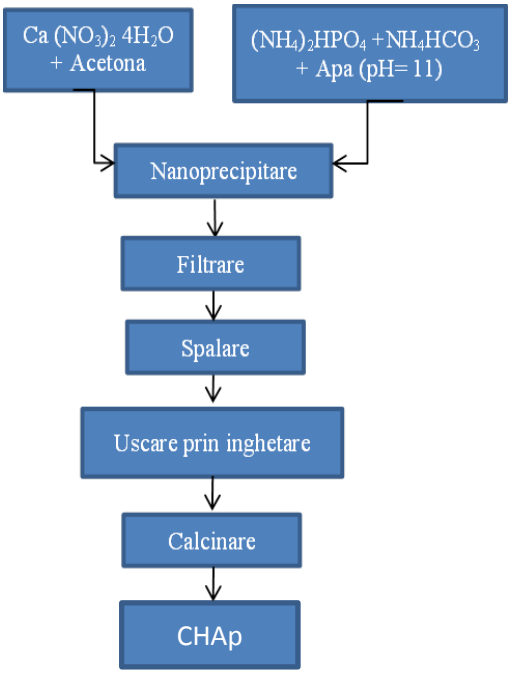


Figura 3: Procesul de sinteză pentru obținerea CHAp

În figura 5 sunt prezentate imaginile ale CHAp sintetizate în laborator înainte și după calcinare.

(a) (b)

Figura 5: (a) CHAp înainte de calcinare; (b) CHAp după calcinare

4.2. Sinteza hidroxiapatitei carbonatate modificată cu diferiți ioni metalici

Una dintre metodele de îmbunătățire a proprietăților mecanice ale hidroxiapatitei carbonatate este doparea acesteia cu cantități mici de ioni de concentrații (1-5%), care influențează semnificativ proprietățile produsului final. În plus, substituția cu ioni metalici influențează și celelalte proprietăți ale CHAp, nu numai pe cele mecanice, însă și solubilitatea și stabilitatea termică. În figura 6 este prezentat procesul de sinteză pentru obținerea CHAp și a hidroxiapatitei carbonatate modificată cu diferiți ioni metalici Me - CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K).

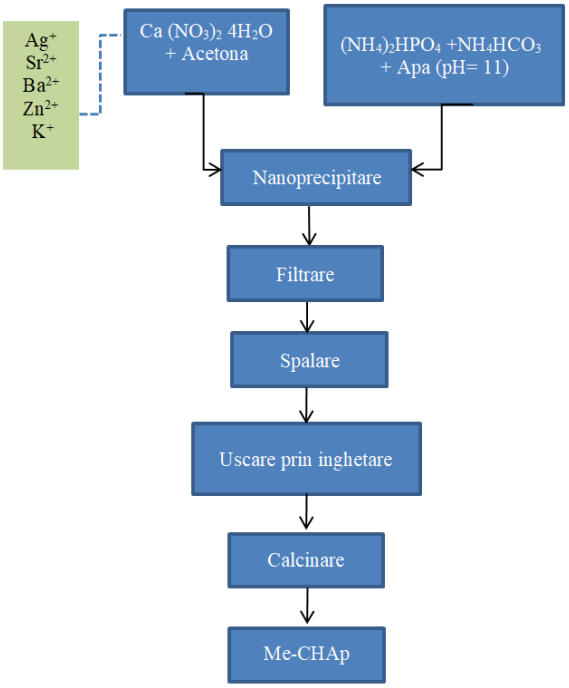


Figura 6: Procesul de sinteză pentru obținerea CHAp și a Me - CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K)

În figura 7 sunt prezentate imagini ale probelor de Ag - CHAp sintetizate în laborator înainte și după calcinare.

Figura 7: (a) Ag-CHAp înainte de calcinare; (b) Ag-CHAp după calcinare

5. Tehnici experimentale de investigare

Structura, dimensiunea și morfologia materialelor pe bază de hidroxiapatită carbonatată sintetizate prin metoda nanoemulsiei obţinute în cadrul acestei teze de doctorat au fost investigate prin difracție de raza X (XRD), microscopie electronică cu transmisie (TEM) și microscopia electronică cu baleiaj (SEM).

5.1. Tehnici de investigare a materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate

5.1.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)

Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier este o tehnică de investigare nedistructivă. Rezultatele experimentale obținute prin FT-IR permit: identificarea compușilor organici sau anorganici; identificarea grupărilor funcționale; determinarea compoziției moleculare a suprafeței; determinarea orientării moleculare.

Spectroscopia cu infraroșu transformată de Fourier (FT-IR) a fost înregistrată cu un spectrometru Vertex 80 (Bruker Optik GMBH, Germania) în intervalul 4000 - 400 cm^{-1}, echipat cu accesoriu DRIFT.

5.1.3. Difracție de raze X (XRD)

Difracția de raze X este principala metodă de caracterizare utilizată pentru studiul structurii cristaline a materialelor. XRD este o metodă nedistructivă de analiză ce oferă informații cantitative privind structura cristalină, compoziția, dimensiunea cristalitelor sau forma acestora etc.

Diagramele de difracție cu raze X (XRD) au fost înregistrate cu un difractometru de raze X Rigaku Ultima IV (Rigaku, Tokyo, Japonia), utilizând o radiație CuKa (λ=1,54Å), echipat cu

software pentru comandă, control, respectiv achiziție și conversie date. În acest experiment, tensiunea de accelerație a radiației generatorului a fost stabilită la 45 kV, iar curentul de emisie la 200 mA. Difractogramele au fost înregistrate în geometrie paralelă a fasciculului 2θ = 5° - 90° continuu la o rată de scanare de 4 °/min.

5.1.4. Microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS)

Cu ajutorul microscopiei electronice cu baleiaj (SEM) materialele se pot caracteriza la scara micro și nanometrică. Prin intermediul acestei tehnici se obțin informații cu privire la morfologia și compoziția elementară a pulberilor. Microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS) a fost efectuată cu ajutorul unui microscop SU-70 (Hitachi, Japonia), folosit pentru caracterizarea micro- și nanomateriale, analiza calitativă și cantitativă a probelor și respectiv compoziția structurii pentru o suprafață de probă.

5.2. Metode de caracterizare a probelor model tratate cu hidroxiapatite carbonatate

Pietrele artificiale tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate se caracterizează prin următoarele tehnici: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț-dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, porozitate, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, analiza termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM.

5.2.1. Teste colorimetrice

Parametrii cromatici pentru pietrele artificiale tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate au fost înregistrați cu un colorimetru Konica Minolta CR-410 (Japonia). După calibrarea aparatului, s-au efectuat 3 determinări atât pentru control, cât și pentru probele tratate cu fiecare tip de CHAp și s-a făcut media acestora.

Schimbările de culoare între probele netratate și tratate au fost evaluate prin măsurarea parametrilor cromatici CIE 1976 L* a* b* și apoi diferențele totale de culoare ΔE^*_x au fost calculate folosind ecuația (1) [224, 225]:

$$\Delta E^*_x = (\Delta L_x^{*2} + \Delta a_x^{*2} + \Delta b_x^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

unde: ΔL_x^* este diferența de luminozitate și reprezintă modificarea intensității luminii în punctul respectiv al pietrelor artificiale tratate, în comparație cu valoarea martorului:

$$\Delta L^*_x = |L_x^* \text{piatră tratată} - L_x^* \text{martor}| \quad (2)$$

Δa_x^* este deviația cromatică a coordonatelor a (culoare roșie și verde) în punctul respectiv al pietrei tratate, în comparație cu valoarea martorului:

$$\Delta a^*_x = |a_x{}^* \text{piatră tratată} - a_x{}^* \text{martor}| \qquad (3)$$

și Δb_x^* este deviația cromatică a coordonatelor b (galben și albastru) al pietrelor tratate, în comparație cu valoarea martorului:

$$\Delta b^*_x = |b_x{}^* \text{piatră tratată} - b_x{}^* \text{martor}| \qquad (4)$$

5.2.2. Testul de absorbție a apei

Măsurarea absorbției apei este o metodă simplă, utilă în laborator pentru a caracteriza materialele de construcție poroase, pentru a evalua gradul de deteriorare și a monitoriza eficiența tratamentelor de conservare. Absorbția apei prin imersare totală reprezintă cantitatea de apă absorbită de material prin imersare în apa distilată, la temperatura și presiunea camerei, exprimată ca procent din masa uscată de probă.

Testele de absorbție a apei s-au realizat prin metoda imersării totale în apă și s-au efectuat pentru martor și pietrele artificiale tratate cu diferite sortimente de hidroxiapatite carbonatate, conform STAS 6200/12-73. Determinarea a constat în aducerea probei la masă constantă prin uscarea acesteia în etuvă la temperatura de 40 ^oC, timp de 8 ore. Se răcește proba la temperatura camerei și apoi se cântărește (W_1). Se imersează probele în apa distilată timp de 24 de ore. Se scoate proba din apa distilată, se șterge și se cântărește (W_2). Absorbția apei se calculează conform ecuației (5):

$$\text{Absorbție apa} = [(W_2 - W_1)/W_1] * 100, (\%) \qquad (5)$$

5.2.6. Testul de îngheț - dezgheț

Testul artificial îngheț-dezgheț se utilizează pentru a verifica rezistența materialului la îngheț. Determinarea comportamentului la testul de îngheț-dezgheț s-a făcut pe parcursul a 20 de cicluri și s-a efectuat conform STAS 6200/15 83.

Probele se usucă în etuvă la temperatura de 105 ± 5 °C, timp de 1 oră, până la masă constantă (m_1), se imersează în apă distilată timp de 15 minute la temperatura camerei și se cântăresc (m_2). Probele se introduc în congelator și se mențin timp de 3 h la temperatura de -18 ± 5 °C, apoi se dezgheață 1 oră în apă distilată, finalizând un ciclu de îngheț-dezgheț. După ultimul

ciclu, eșantioanele au fost reexaminate și cântărite (m_3), observându-se detașări, exfolieri, fisuri etc. Se repetă procesul de îngheț - dezgheț, în aceleași condiții, până la realizarea a 20 de cicluri. Pierderile de masă în timpul procesului de îngheț-dezgheț sunt exprimate ca și coeficient de gelivitate (μ_g) și se calculează conform ecuației (9):

$$\% \mu_g = (m_2 - m_3/m_1) * 100 \quad (9)$$

unde:

m_1- masa inițială a probei, determinată după uscarea la 105 °C până la masa constantă și înaintea saturării cu apă distilată, în grame;

m_2 - masa probei saturate cu apă, determinată înaintea primului ciclu îngheț-dezgheț, în grame;

m_3 - masa probei dezghețate, determinată după ultimul ciclu de îngheț-dezgheț, în grame.

5.2.7. Testul de cristalizare a sărurilor

Testul de cristalizare a sărurilor s-a efectuat conform procedeului adaptat după [227]. Probele au fost uscate în etuvă la 60° C și după aceea au fost cântărite ($m_{initial}$). Pentru testul de cristalizare a sărurilor s-au utilizat 2 săruri: sulfat de sodiu decahidrat ($Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$) și clorura de sodiu (NaCl), iar din fiecare tip de sare s-au preparat câte 3 soluții de concentrații diferite 5 %, 12 % și respectiv 25 %. Probele se imersează în soluțiile preparate pe parcursul a 2 săptămâni (14 cicluri) la temperatura camerei și se fac poze zilnic pentru a se urmări procesul de cristalizare a sărurilor. După 2 săptămâni se scot probele, se usucă la 60° C, timp de 24 ore și se cântăresc (m_{final}). Determinarea conținutului de săruri cristalizate notată DWL se calculează utilizând ecuația (10):

$$DWL\ (\%) = \frac{m_{final} - m_{initial}}{m_{initial}} * 100 \quad (10)$$

5.2.8. Porozitatea

Determinările de porozitate au fost efectuate pe un aparat Quntachrome NOVA 2200e (Quantachrome), izotermele de adsorbție/desorbție a azotului au fost înregistrate la 77 K în intervalul relativ de presiune p/po=0,005 - 1,0. Prelucrarea datelor a fost efectuată utilizând software-ul NovaWin versiunea 11.03 și eroarea de măsurătoare a instrumentului este ± 5%. Înainte de măsurătorile de adsorbție, probele au fost degazate 4 ore la 300 ° C sub vid în atmosfera de azot. Aria suprafeței specifice a fost calculată cu ajutorul ecuației standard Brunauer-Emmet-Teller (BET), iar distribuția mărimii porilor și volumul au fost determinate pe baza modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

5.2.9. Testul de rezistență la compresiune

Testul de rezistență la compresiune s-a făcut cu un ciocan de încercare Silver Schmidt Hammer Proceq, tip L cu energie de impact 0,735 Nm, în conformitate cu ASTM C805. Intervalul de testare a rezistenței cu ciocanul Silver Schmidt este de la 10-100 N/mm^2. S-au efectuat 10 măsurători pentru fiecare probă, iar înregistrările s-au făcut la o distanță minimă de testare de 25 mm între fiecare două puncte de testare și o distanță minimă de margine de 25 mm. Ciocanul a fost poziționat la 90 ° în jos, iar valoarea numărului de recul (Q) este calculată ca medie a citirilor cu scopul de a găsi o relație între duritatea suprafeței și rezistență la compresiune cu o eroare acceptabilă. S-au folosit măsurătorile numărului de recul și apoi s-a determinat rezistența la compresiune conform ASTM C805. Rezistența la compresiune s-a calculat utilizând ecuației (11) și este măsurată în MPa:

$$\text{Rezistența la compresiune} = 2{,}77 * e^{(0{,}048XQ)} \qquad (11)$$

unde: 2,77- reprezintă constanta aparatului;

Q- număr de recul

6. Investigarea materialelor din clasa hidroxiapatitei carbonatate

6.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)

Pentru a compara hidoxiapatitele carbonatate sintetizate am folosit HAp comercială (Acros Organics). În cazul compușilor hidroxiapatitei carbonatate principalele grupări funcționale identificate din spectrul FT-IR sunt grupările carbonat, hidroxil și fosfat.

În figura 11 sunt prezentate spectrele FT-IR pentru probele de HAp comercială, CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) sintetizate.

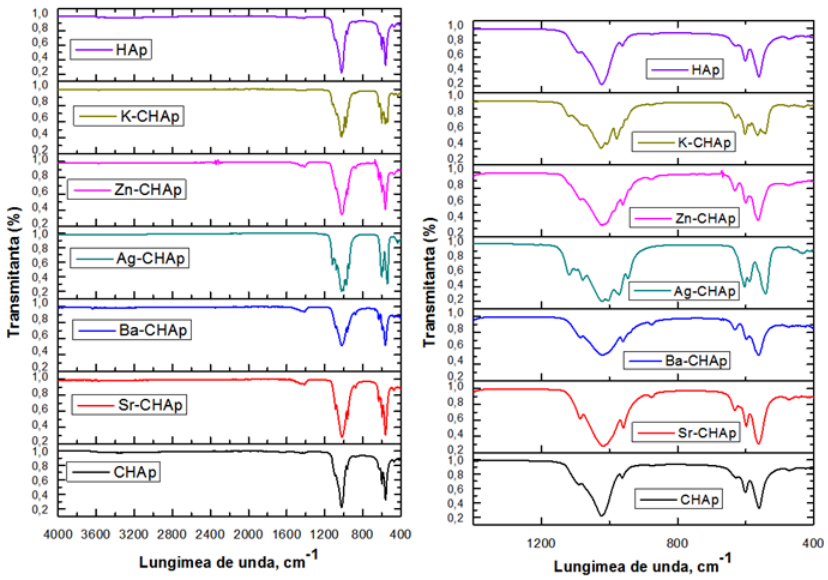


Figura 11: Spectrele FT-IR pentru probele de HAp comercială, CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) sintetizate

Benzile caracteristice hidroxiapatitei carbonatate și a derivaților săi metalici sunt în conformitate cu datele din literatura de specialitate [141]. Modul de substituție a grupării carbonat de tip A, B și AB se poate identifica cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, banda corespunzătoare de la 602 cm^{-1} este atribuită vibrației υ_4 a grupei fosfat [231]. Apatitele carbonatate din tip B prezintă benzile care provin din vibrații de întindere a ionilor CO_3^{2-} la circa 1415 și 1450 cm^{-1}, iar în cazul hidroxipatitei de tip AB se observă o bandă suplimentară la 1515 cm^{-1}. Banda de la 1550 cm^{-1} este caracteristică atât pentru apatitele de tip B, cât și pentru cele de tip A [181].

Spectrele FT-IR al hidroxiapatitelor carbonatate obținute prin metoda microemulsiei (figura 11) au pus în evidenţă existenţa următoarele benzi de absorbţie caracteristice: la 590–610 cm^{-1} și 1000 cm^{-1} pentru PO_3^{4-}, banda de la 870 cm^{-1} este atribuită pentru CO_3^{2-} care înlocuiește pozițiile fosfat în rețeaua hidroxiapatitei și la 1467–1412 cm^{-1} pentru CO_3^{2-}, în timp ce pentru HAp comercială, principalele benzi de vibrație caracteristice grupărilor fosfat au fost observate la 470 cm^{-1}, 562 cm^{-1} şi 600 cm^{-1}.

Spectrele FT-IR au confirmat faptul că, s-au obținut CHAp și apatite carbonatate substituite cu diferiți ioni metalici de tip AB în toate sintezele efectuate prin metoda nanoemulsiei.

6.3. Difracție de raze X (XRD)

În figura 14 sunt prezentate difractogramele XRD pentru probele de CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) sintetizate.

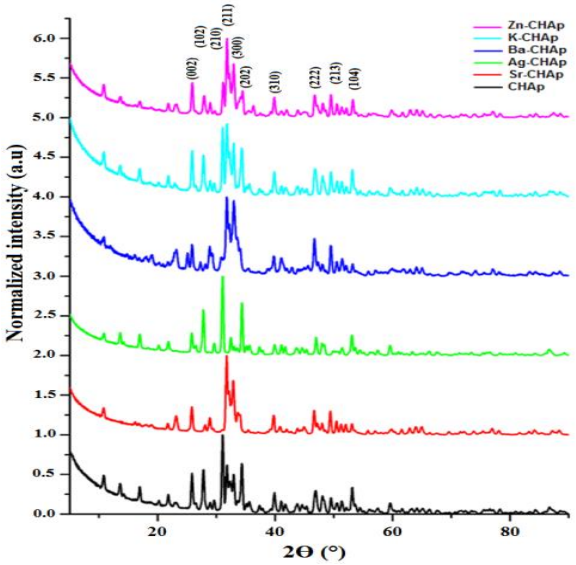


Figura 14: Difractogramele XRD pentru probele de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) sintetizate

Din difractogramele XRD (figura 14) se poate observa că nu există diferențe de structură între proba de CHAp pură şi eșantioanele de Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K), în concluzie introducerea de ioni substituenţi în sistemul hidroxiapatitei carbonatate nu produce schimbări în structura acesteia. Picurile corespunzătoare ionilor de Ag^{+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+} şi K^{+} datorită concentraţiei scăzute în care aceştia au fost introduşi (5% molar) în structura hidroxiapatitei carbonatate nu sunt evidenţiate în aceste difractograme.

În tabelul 3 se prezintă rezultatele purității fazei și dimensiunea medie a cristalitului, care au fost calculate utilizând picurile corespunzătoare planului (0 0 2) pentru cel mai intens vârf al CHAp pentru toate probele investigate prin XRD cu ajutorul ecuația Scherrer (14):

$$L = (K * \lambda)/(\beta * cos\theta) \qquad (14)$$

L - dimensiunea cristalitului;

K - constanta Scherrer (0.9);

λ - este lungimea de undă a radiaţiei CuKα (1.54 Å);

β - lățimea picului la jumătatea intensității maxime (în radiani), din programul aparatului;

θ - unghiul Bragg, din programul aparatului.

Tabelul 3: Caracterizarea XRD a CHAp pură și substituită cu diferiți ioni metalici

Proba	2θ (°)	2θ (rad)	β (°)	β (rad)	L (Å)	L (nm)
HAp comercială	25,81	0,4505	0,186	0,003246	426,99	42,70
CHAp	25.80	0,4503	0,3460	0,006039	229,50	22,95
Ag-CHAp	26,41	0,4609	0,4273	0,007458	185,84	18,58
Sr-CHAp	25,78	0,4499	0,3349	0,005845	237,14	23,71
Ba-CHAp	25,84	0,4510	0,3350	0,005847	237,14	23,71
K-CHAp	25,82	0,4506	0,3454	0,006028	229,50	22,95
Zn-CHAp	25,84	0,4510	0,3271	0,005709	242,77	24,27

Se poate observa că toate probele pe bază de CHAp și Me-CHAp, care au fost preparate prin metoda nanoemulsiei (tabel 3), corespund standardului de referință JCPDS (09-432) pentru hidroxiapatită carbonatată sintetică. Din tabelul 3 se evidențiază că toate probele de hidroxiapatită carbonatată și derivații săi metalici prezintă o dimensiune a cristalitei mult mai redusă, în comparație cu hidroxiapatita comercială. Pentru proba Ag-CHAp s-a înregistrat cea mai mică valoare, având o dimensiune a cristalitei de 18,58 nm. O posibilă explicație ar putea fi că aceste modificările care apar pot fi atribuite substituției metalului în rețeaua HAp [234], conducând la reducerea dimensiunii cristalitelor și la creșterea parametrilor de rețea.

În tabelul 4 sunt prezentați parametii de rețea a și c pentru hidroxiapatita carbonatată și CHAp substituită cu diferiți ioni metalici sintetizată.

Tabelul 4: Parametrii de rețea a and c pentru hidroxiapatita carbonatată sintetizată

Proba	**a (Å)**	**c (Å)**	**Raport c/a**	**Raza ionica (Å)**
CHAp	9,431(8)	6,891(14)	0,7307	0,99
Ag-CHAp	9,26(9)	6,9(3)	0,7451	1,26
Sr-CHAp	9,4191(5)	6,8800(4)	0,7304	1,12
Ba-CHAp	9,421	6.885	0,7308	1,35
K-CHAp	9,4321	6,9	0,7315	1,38
Zn-CHAp	9,40	6,8437	0,7281	0,74

După cum se poate remarca din tabelul 4, parametrii de rețea a și c au crescut odată cu creșterea razei ionice a ionilor metalici. Substituirea Ca (0,99 Å) cu Sr (1,12 Å), Ag (1,26 Å), Ba (1,35 Å) și K (1,38 Å) în rețeaua CHAp ar putea fi o cauză a creșterii parametrilor de rețea a și c. Modificările în parametrii celulei pot presupune că toate metalele substituite cu calciu în rețeaua CHAp corespund cu creșterea parametrilor de rețea, cu excepția Zn (0,74 Å), care are o rază ionică mai mică decât Ca. Conform rezultatelor din tabelul 4, toate probele de Me-CHAp au cristalinitate

mai mică decât hidroxiapatita pură. Înlocuirea stronțiului sau a argintului, indică o creștere a parametrilor de rețea, fapt ce poate fi atribuit razei ionice superioare a Sr (1,12 Å) și respectiv a Ag (1,26 Å), comparativ cu Ca^{2+} [235]. Mai mult decât atât, includerea metalelor cu o rază ionică mai mare în comparație cu Ca^{2+} în stuctura hidroxiapatitei a determinat extinderea parametrilor de rețea în principal de-a lungul axei c și un posibil motiv ar putea fi creșterea volumului celular [155, 236].

6.4. Microscopie electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopie dispersivă cu raze X (SEM-EDS)

În figura 15 sunt prezentate imaginile SEM pentru CHAp sintetizată ți se poate observa că pulberea prezintă o tendință de aglomerare. Forma nanoparticulelor este neuniformă și se poate remarca faptul că particulele au forme și dimensiuni diferite.

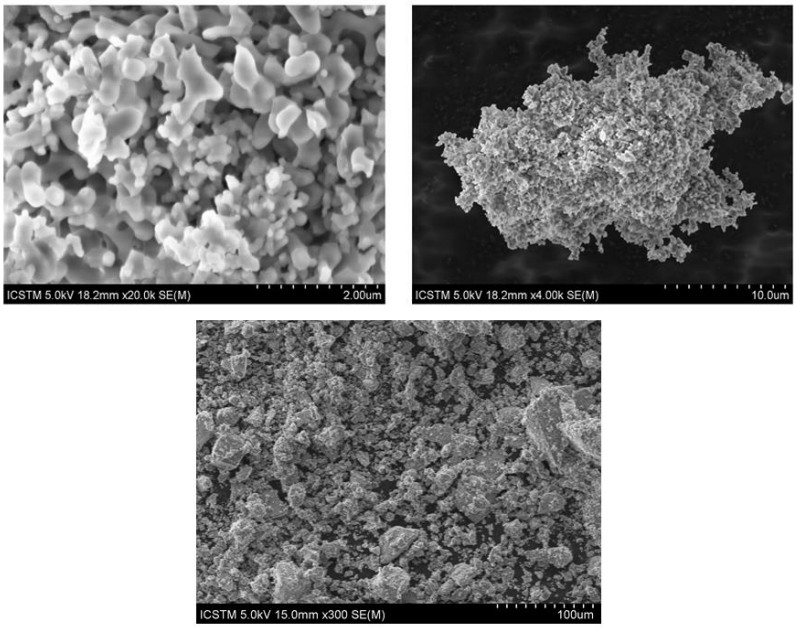


Figura 15: Imaginile SEM petru CHAp sintetizată

În figura 16 este prezentat spectrul EDS al hidroxiapatitei carbonatate sintetizată în laborator prin metoda nanoemulsiei.

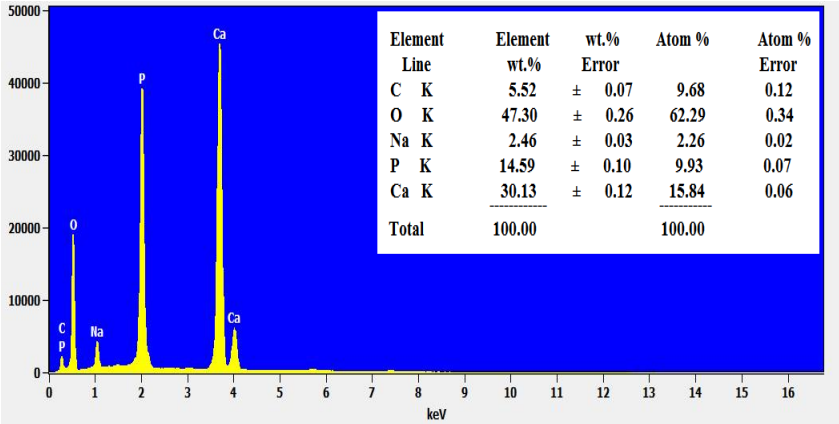


Figura 16: Spectrul EDS pentru CHAp sintetizată

După cum se poate remarca din figura 16, spectrul EDS al CHAp sintetizată confirmă prezenţa elementelor componente ale hidroxiapatitei (calciu (Ca), fosfor (P) şi oxigen (O)).

7. Tip de suprafață investigată: piatră artificială preparată în laborator și piese fără valoare de patrimoniu

7.1. Obținerea pietrelor artificiale

Pietrele artificiale obținute în laborator în formă de cub au o dimensiune de 40×40×40 mm și sunt prezentate în figurile 22-23.

Figura 22: Pietre artificiale înainte de uscare

Figura 23: Pietre artificiale după uscare

7.2. Tratarea pietrelor artificiale cu hidroxiapatite carbonatate

Pietrele artificiale preparate în laborator, având o dimensiune de 40×40×40 mm, s-au tratat cu CHAp și cu diferite materiale pe bază de hidroxiapatită carbonatată: Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp și K-CHAp.

S-au preparat câte 3 soluții de 3 concentrații diferite: 0,1 g/l; 0,25 g/l și 0,5 g/l, din fiecare tip de CHAp și Me-CHAp sintetizate în laborator, care se ultrasonează 60 de minute la temperatura de 40 °C. După aceea se tratează pietrele artificiale cu fiecare soluție de CHAp prin 3 metode

diferite: imersare (I), pensulare (P) și pulverizare (S). Metoda de imersare constă în suspendarea probelor în soluțiile preparate de CHAp timp de 20 de minute. Atât procedura de pensulare, cât și cea de pulverizare constau în aplicarea soluțiilor de hidroxiapatită carbonatată de 3 ori pe fiecare față a eșantionului. Pietrele artificiale tratate cu diferiți agenți de consolidare pe bază de hidroxiapatită se usucă și se caracterizează.

În această lucrare s-a studiat influența următorilor parametrii asupra probelor model: tipul de hidroxiapatită carbonatată folosită, concentrația de CHAp și Me-CHAp utilizată și metoda de aplicare a agentului consolidant.

7.3. Caracterizarea pietrelor artificiale tratate

Pietrele artificiale tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate se caracterizează prin următoarele tehnici: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț-dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, porozitate, analiza termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM.

7.3.1. Teste colorimetrice

Testele colorimetrice reprezintă o tehnică de investigare nedistructivă, care oferă informații importante despre variația parametrilor cromatici înainte și după aplicarea tratamentului de consolidare. Măsurătorile de culoare s-au efectuat pentru a evalua compatibilitatea estetică a substanțelor consolidante cu substraturile testate.

În figurile 24 - 26 sunt prezentate rezultatele obținute pentru testele colorimetrice pentru martor și pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) de diferite concentrații.

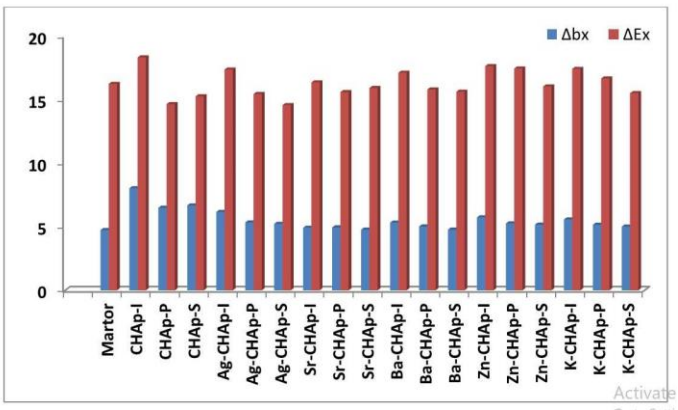


Figura 24: Teste colorimetrice pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) de concentrație 0,1 g/l

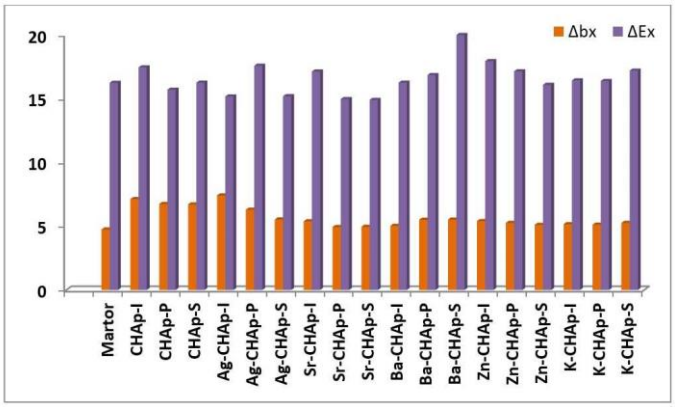


Figura 25: Teste colorimetrice pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) de concentrație 0,25 g/l

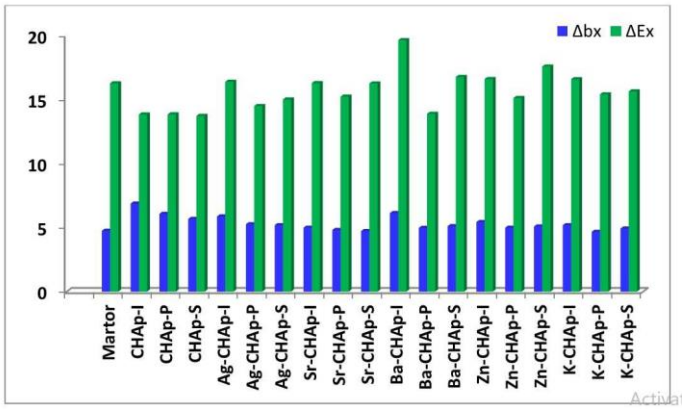


Figura 26: Teste colorimetrice pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) de concentrație 0,5 g/l

În concluzie, după cum se poate observa din figurile 24 - 26, toate pietrele care au fost tratate cu hidroxiapatită carbonatată și cu derivații săi metalici la diferite concentrații și care au fost aplicați prin 3 metode, nu influențează culoa

rea probelor, deoarece în urma testelor colorimetrice, diferența totală de culoare raportată la martor (ΔE^*_x), a prezentat valori mici cuprinse în intervalul de 3 - 5, ceea ce este în conformitate cu indicatorii de compatibilitate disponibili în literatura de specialitate [254-256].

În cazul deviației cromatice a coordonatelor b^*, cele mai bune rezultate s-au obținut în cazul probei Sr-CHAp-P, care la toate cele 3 concentrații utilizate indiferent de metoda de aplicare: imersare, pensulare, pulverizare prezintă valori ale Δb^*_x=0,21; 0,2 și 0,06 la concentrația de 0,1 g/l, 0,25 g/l respectiv 0,5 g/l.

7.3.2. Testul de absorbție a apei

Rezultatele privind capacitatea de absorbție a apei pentru probele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate la diferite concentrații prin trei metode sunt prezentate în figura 27.

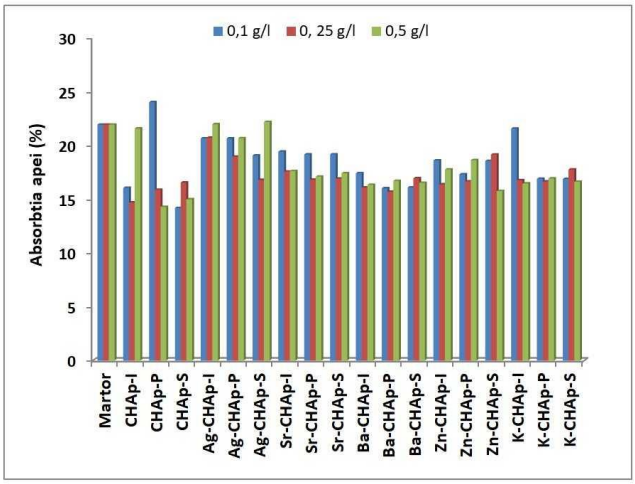


Figura 27: Testul de absorbție a apei pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) de diferite concentrații

Rezultatele obținute în urma testului de absorbție a apei, după cum se poate remarca din figura 27 indică faptul că, în comparație cu martorul care are o absorbție de 21,92 %, toate pietrele tratate cu soluții de diferite concentrații de CHAp și Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp, K-CHAp prezintă valori ale absorbției apei mai scăzute, excepție făcând proba CHAp-P de concentrație 0,1 g/l (absorbție 24,01 %), ceea ce demonstrează eficacitatea agentului de consolidare testat pe bază de hidroxiapatită carbonatată.

Capacitatea de absorbție a apei scăzută determină valori mai ridicate ale proprietăților mecanice, ceea ce demonstrează o durabilitate mai mare a pietrelor tratate cu diferite sortimente de hidroxiapatite carbonatate și conduce la diminuarea vulnerabilității la acțiunea ciclurilor de îngheț-dezgheț și de cristalizare a sărurilor.

7.3.6. Testul de îngheț - dezgheț

Rezultatele obținute în cadrul testului îngheț - dezgheț pentru martor și eșantioanele model tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate sunt prezentate în tabelul 8 .

Tabelul 8: Testul îngheț - dezgheț pentru pietrele tratate cu CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) prin pensulare la concentrația de 0,25 g/l

Proba/Nr. de cicluri	Ciclul 1	Ciclul 15	Ciclul 20
Martor			
CHAp-P			
Ag-CHAp-P			
Sr-CHAp-P			
Ba-CHAp-P			
Zn-CHAp-P			
K-CHAp-P			

În figura 34 este prezentat coeficientul de gelivitate pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) de diferite concentrații prin 3 metode: imersare, pensulare, pulverizare.

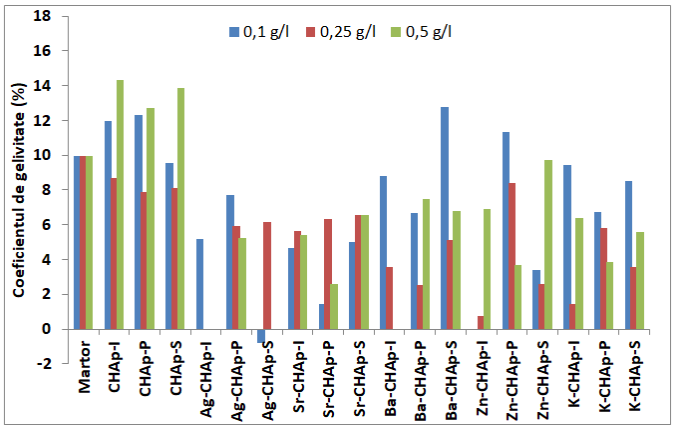


Figura 34: Coeficientul de gelivitate pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) de diferite concentrații

După cum se poate observa din figura 34, în cazul martorului și a pietrelor tratate cu CHAp și Me-CHAp, cu cât valoarea coeficientului de gelivitate este mai mare, cu atât viteza de degradare este mai mare și, în concluzie, agentul consolidant prezintă o capacitate de protecție mai mică.

Cel mai bun rezultat s-a înregistrat pentru proba Sr-CHAp-P la concentrația de 0,1 g/l cu μ_g=1,43%, ceea ce demonstrează faptul că metoda de aplicare prin pensulare este eficientă și consolidantul prezintă o capacitate de protecție mare.

Pentru eșantioanele care au fost aplicate prin pulverizare cele mai performante rezultate s-au obținut în cazul Sr-CHAp-S la concentrația de 0,5 g/l având valoarea gelivității de 2,59%.

7.3.7. Testul de cristalizare a sărurilor

În tabelele 11-14 sunt prezentate rezultatele testelor de cristalizare a sărurilor pentru martor și pietrele tratate cu CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp prin pensulare, la concentrația 0,25 g/l.

Principalele procese fizice de degradare ale materialelor poroase sunt legate de testul de cristalizarea sărurilor. Cristalizarea sărurilor prin evaporarea apei în apropierea stratului superficial este frecvent însoțită de creșterea în volum care generează tensiuni interne, modificări cromatice, dislocări, fisuri, detașări și dezintegrări ale materialului.

Ținând cont de aspectul vizual al probelor tratate cu diverse hidroxiapatite carbonatate prin pensulare la concentrația de 0,25 g/l, în corelație cu valorile masei pierdute în urma testului de cristalizare a sărurilor, din tabelele 11-14 se pot trage următoarele concluzii:

- Atunci când testele de cristalizare a sărurilor s-au efectuat pe probele de piatră utilizând soluția de concentrație 5% $Na_2S0_4 \cdot 10H_20$ și 5% NaCI nu s-au observat modificări ale structurii nici după ultimul ciclu;

- Testele de cristalizare a sărurilor au arătat că, folosind aceeași concentrație de sare de 12%, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, prezintă un comportament agresiv ridicat la pietre, deoarece determină o reducere a coeziunii materialelor poroase în comparație cu NaCl;

- Probele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatită carbonatată în prezența $Na_2S0_4 \cdot 10H_20$ de concentrație 12% după ultimul ciclu al testului de cristalizare al sării, se poate observa că proba tratată cu CHAp prezintă dislocarea materialului și are cea mai mare pierdere în greutate, aceasta fiind de -13,3138 g; proba cu Ag-CHAp a prezentat cea mai mare rezistență la cristalizarea sării; și la proba cu Sr-CHAp se observă crăpături mici;

- În cazul tratării probelor atât cu $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, cât și cu NaCl de concentrație 25% se poate remarca faptul că majoritatea pietrelor s-au dezintegrat.

Tabelul 11: Testul de cristalizare a sărurilor pentru martor

Martor	**Primul ciclu**	**Ultimul ciclu**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,4010
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,2022
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-11,6156
5 % NaCl			-2,1385
12 % NaCl			-2,3197
25 % NaCl			7,4982

Tabelul 12: Testul de cristalizare a sărurilor pentru probele tratate cu 0,25 g/l CHAp

CHAp	**Primul ciclu**	**Ultimul ciclu**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,3968
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-13,3138
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-1,7769
5 % NaCl			-2,3852
12% NaCl			-0,9684
25 % NaCl			5,1219

Tabelul 13: Testul de cristalizare a sărurilor pentru probele tratate cu 0,25 g/l Ag-CHAp

Ag-CHAp	**Primul ciclu**	**Ultimul ciclu**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,1492
12% $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,1975
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-4,7490
5 % NaCl			-2,9875
12 % NaCl			0,8087
25 % NaCl			8,5427

Tabelul 14: Testul de cristalizare a sărurilor pentru probele tratate cu 0,25 g/l Sr-CHAp

Sr-CHAp	**Primul ciclu**	**Ultimul ciclu**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,1253
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,9155
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-7,0639
5 % NaCl			-1,2835
12% NaCl			-0,5172
25 % NaCl			15,2424

7.3.8. Testul de rezistență la compresiune

Măsurarea proprietăților mecanice ale probelor model netratate și tratate cu fiecare dintre cele 6 tipuri de hidroxiapatite carbonatate obținute în laborator, care au fost aplicate prin imersare, pensulare si pulverizare la diferite concentrații s-a realizat prin testarea rezistenței la compresiune și rezultatele sunt prezentate în figura 35.

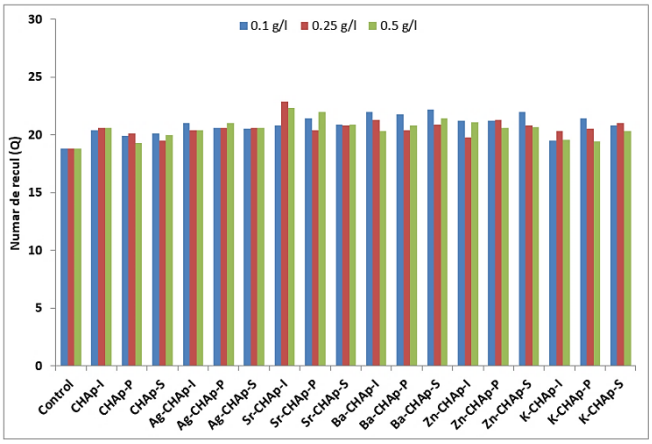


Figura 35: Rezistența mecanică pentru martor și pentru pietrele tratate cu soluții de diferite concentrații de CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K)

După cum se poate remarca din figura 35 toate probele model tratate cu CHAp și Me-CHAp indiferent de concentrația soluției de consolidant, de tipul de hidroxiapatită carbonatată folosită și de metoda de aplicare prezintă valori ale rezistenței la compresiune mai mari decât martorul, care sunt în corelație cu numărul de recul crescut (figura 36 a), ceea ce demonstrează eficacitatea agentului de consolidare.

Rezultatele obținute pentru raportul dintre rezistența la compresiune și indicele de recul pentru martor și probele tratate cu soluții de diferite concentrații de CHAp și Me-CHAp (Me=Ag, Sr, Ba, Zn, K) care au fost aplicate prin 3 metode: imersare, pensulare și pulverizare sunt prezentate în figura 36 a.

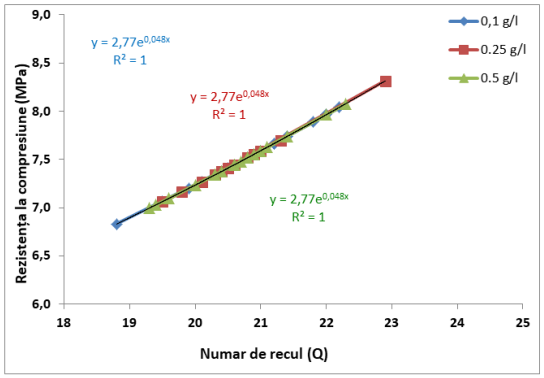


Figura 36 a: Relația dintre rezistența la compresiune și indicele de recul pentru martor și pentru probele tratate cu CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) reprezentare exponențială

Relația exponențială între numărul mediu de recul și rezistența la compresiune a fost stabilită folosind metoda celor mai mici pătrate. După cum se poate remarca din figurile 36 a, modelul exponențial s-a dovedit a fi cel mai bun cu un coeficient de regresie de 1, obținut pentru toate tipurile și concentrațiile de consolidant, ceea ce indică acceptabilitatea modelului exponențial pentru a estima rezistența la compresiune a pietrelor model.

7.3.10. Porozitatea

Porozitatea și distribuția în funcție de dimensiunea porilor sunt factori foarte importanți care controlează absorbția și transportul fluidelor într-un material de piatră. Rezultatele obținute pentru martor și pietrele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate, în ceea ce privește diametrul porilor, aria suprafeței și volumul porilor sunt prezentate în figurile 37 și 38. Porozitatea pietrelor este dată de prezența porilor dar și a fisurilor/microfisurilor.

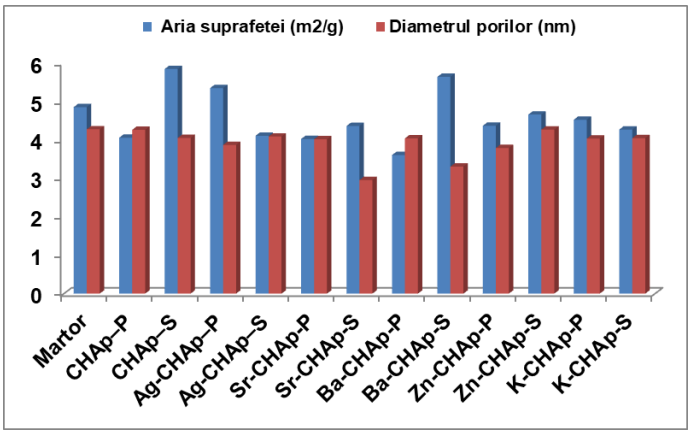


Figura 37: Aria suprafeței specifice și diametrul porilor pentru martor și pentru pietrele tratate cu CHAp și Me-CHAp la concentrația de 0,25 g/l prin pensulare și pulverizare

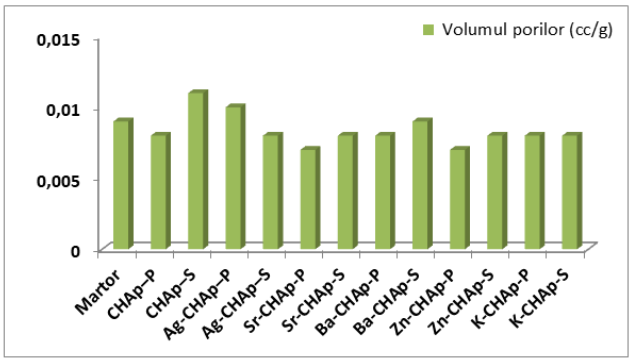


Figura 38: Volumul porilor pentru martor și pentru pietrele tratate cu CHAp și Me-CHAp la concentrația de 0,25 g/l prin pensulare și pulverizare

Rezultatele obținute demonstrează că eșantioanele tratate cu CHAp și Me-CHAp la concentrația de 0,25 g/l prin pensulare și pulverizare prezintă valori ale suprafeței specifice destul de mici (<6 m^2/g), așa cum se poate remarca din figura 37.

După cum se poate observa din figura 38, volumul porilor determinat prin porozitate este similar pentru martor și pentru pietrele tratate cu CHAp și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) la concentrația de 0,25 g/l prin pensulare și pulverizare și este cuprins în intervalul 0,007 - 0,01 cc/g. Aria suprafeței specifice și diametrul porilor, după cum se poate remarca din figura 37 sunt diferite și depind de tipul de agent de consolidare utilizat și de procedeul de aplicare folosit. Pentru probele model tratate prin pulverizare, CHAp prezintă cea mai mare suprafața specifică de 5,841 m^2/g, urmată de Ba-CHAp având o valoare 5,638 m^2/g, iar eșantioanele aplicate prin pensulare cu Ag-CHAp prezintă cea mai ridicată suprafața specifică de 5,345 m^2/g.

În ceea ce privește diametrul porilor, valorile cele mai scăzute s-au înregistrat pentru probele aplicate prin tehnica pulverizării, cea mai mică valoare este pentru Sr-CHAp cu 2,955 nm, urmată de Ba-CHAp cu 3,303 nm. În concluzie, omogenitatea stratului aplicat pe suprafața pietrei este importantă și este influențată de procedeul de tratament utilizat.

7.5. Studiu de caz

7.5.1. Scurt istoric al Castelului Corvinilor și al Turnului Pustiu

Figura 44: Castelul Corvinilor [279]

Castelul Corvinilor cunoscut și sub denumirea de Castelul Hunyadi este situat în partea sud-vestică a Transilvaniei, în centrul județului Hunedoara, România, în partea sud-vestică a oraşului și este una dintre cele mai mari și grandioase clădiri din Europa de Est (Figura 44). Din punct de vedere geografic Castelul Corvinilor este situat pe ultimele ramnificaţii estice ale munţilor Poiana Ruscă, o grupare aparținând Carpaților Occidentali [280, 281].

Castelul Hunyadi a fost construit în secolul al XV-lea pe locul unei vechi cetăți de piatră [279] de Ioan Hunyadi Sigismund, regele Ungariei, care a modificat-o într-o clădire militară. Castelul Corvinilor se caracterizează prin stilul gotico-renascentist și prezintă 8 turnuri:

- Turnul Buzdugan (Turnul pictat)
- Turnul Neboisa
- Turnul nou de poartă
- Turnul Capistrano (Turnul paharnicului)
- Turnul Toboşarilor
- Turnul vechi de poartă
- Turnul Alb
- Turnul Pustiu (Turnul crinului).

Turnul Capistrano, Turnul Pustiu, Turnul Toboşarilor și Turnul Buzdugan sunt turnuri cu un aspect circular și au fost construite după anul 1440. Turnul vechi de poartă și Turnul nou de poartă sunt turnuri având o geometrie deptunghiulară, fiind situate în partea de nord-vest și sud-est a castelului Corvinilor. Turnul Neboisa, care în limba sârba înseamnă ”Nu vă temeți” a fost realizat în

secolul al XV-lea, format din 5 niveluri de apărare și Turnul Alb, având o forma semicirculară a fost construit în secolul al XVII-lea prezentând 3 niveluri de apărare [282].

Turnul Pustiu cunoscut și sub denumirea de Turnul Crinului, figura 45, este prevăzut cu 2 niveluri de apărare, diametrul său fiind de 6 m. Asemănător cu Turnul Capistrano, primul nivel cuprinde spaţii pentru tragere, bine păstrate, iar etajul este prevăzut cu guri de păcură, aspectul actual fiind datorat intervenţiilor aparţinând ultimei restaurări din secolul XX.

Ansamblul, în ceea ce privește structura prezintă un conglomerat de clădiri cu volume şi regim de înălţime diferenţiate, dar fără a avea legături structurale corespunzătoare între ele. Între secolele XIV - XVIII au fost construite zidurile fortificaţei în şase etape istorice diferite, prezentând stiluri arhitecturale caracteristice epocilor respective. La realizarea construirii cetăţii şi ulterior a Castelului Corvinilor materialul de bază utilizat a fost piatra naturală din calcar dolomitic. În secolul XIV, a avut loc prima fază de execuţie a cetății și s-au folosit blocuri de piatră, care au provenit din râu și care au fost amplasate direct pe stâncă. Ca material de construcţie a fost selectat calcarul având la bază două argumente importante: existenţa carierelor de exploatare calcaroase în apropiere şi faptul că aceste calcare sunt rocile cele mai întrebuinţate în construcţii de fortificaţie, deoarece întrunesc toate calităţile cerute de tehnica de realizare a acestora [284].

Figura 45: Turnul Pustiu

În exploatare s-a urmărit ca piatra brută să fie cât mai curată, să fie tare, compactă, şi să adere bine la mortar. Din secolul al XVI-lea, pentru construcţia castelului Corvinilor s-a întrebuințat cărămida [279], iar după 1960, cimentul a fost folosit pentru unele proceduri de restaurare la Turnul Pustiu. Cercetările fizico-mecanice pentru determinarea durabilităţii rocilor în funcţie de climă şi anii de exploatare arată că în cazul calcarelor compacte, primele semne de degradare ale acestora apar până la 150 de ani, iar degradarea totală are loc până la 450 de ani. Faţă de aceste valori limită prezentate, în cazul ansamblului de la Hunedoara se evidenţiază o durată de exploatare la unele construcţii mult mai îndelungată de 555 de ani, raportată la presupusele începuturi ale cetăţii,

stabilite în literatura de specialitate în preajma secolului al XIV-lea. Obţinerea unei asemenea durate prelungite s-a putut realiza numai prin crearea şi respectarea unor condiţii favorabile privind exploatarea în timp a construcţiilor realizate faţă de condiţiile climatice nefavorabile (ape meteorice, îngheţ, dezgheţ, vânt etc.), se arată în expertiza tehnică. Astfel, alegerea materialelor de bună calitate, lucrările efectuate corect de meşterii şi arhitecţii medievali şi grija de care s-a bucurat castelul Corvinilor în lungi perioade au prelungit durata de viaţă a monumentului istoric.

În vederea conservării și restaurării ansamblului arhitectural, de o mare valoare istorică, Castelul Corvinilor, este necesară realizarea unui studiu arheometric complex referitor la materialele utilizate în aceste turnuri, degradarea lor și tehnicile pentru construirea acestui monument [39, 238, 285].

7.5.2. Alegerea tipului de consolidant și a metodei de tratare

În urma rezultatelor obținute pe probele model au fost selectați 3 agenți consolidanți pe bază de hidroxiapatită carbonatată (CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp), care au fost aplicați pe probele istorice prelevate de la Turnul Pustiu, castelul Corvinilor.

În figura 46 sunt ilustrate probele de la castelul Corvinilor – Turnul Pustiu (DT) tratate cu CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp.

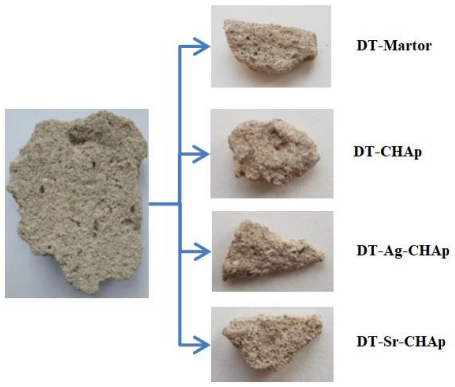


Figura 46: Probele de la castelul Corvinilor – Turnul Pustiu tratate cu CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp

7.5.3. Investigarea probelor de la Turnul Pustiu

Probele de la castelul Corvinilor – Turnul Pustiu (DT-martor) și cele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate au fost investigate prin următoarele tehnici: FT-IR, teste colorimetrice, testul de absorbția apei, determinarea conținutului de sulfați, analiza

termogravimetrică, analiza elementară EDS, WDXRF, SEM, determinarea rugozității suprafeței, testul de carbonatare și testul de exfoliere.

7.5.3.1. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR)

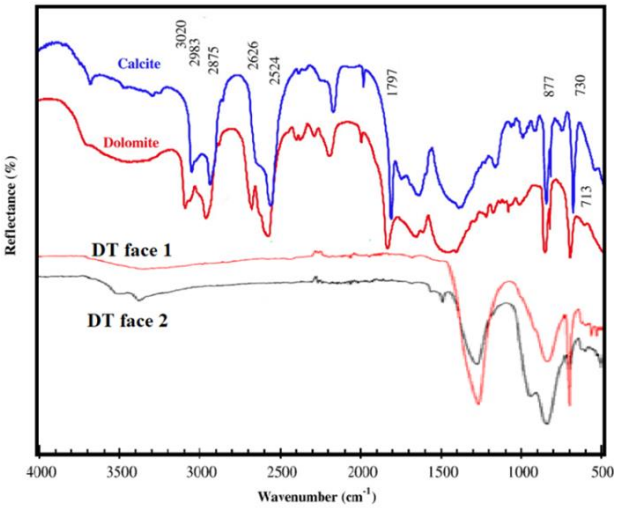


Figura 47: Spectru FT-IR pentru Turnul Pustiu comparativ cu calcitul și dolomitul

Structura moleculară pentru probele prelevate de la Turnul Pustiu a fost determinată, folosind spectroscopia cu infraroșu, care este o metodă analitică nedistructivă utilizată în mod frecvent pentru identificarea mineralelor de cuarț, argilă și feldspat. Spectrul IR a fost înregistrat în domeniul cuprins între 4000 - 400 cm^{-1} pentru a identifica benzile caracteristice acestor compuși. În acest caz, analiza FT-IR confirmă principalele grupări funcționale: carbonat, hidroxil și fosfați. După cum se poate remarca din figura 47, probele colectate de la Turnul Pustiu prezintă benzi specifice atât calcitului, cât și dolomitului la 877 cm^{-1} și 730 cm^{-1}.

7.5.3.2. Teste colorimetrice

În figura 48 este evidențiată diferența de culoare dintre parametrii cromatici ai probelor de la Turnul Pustiu tratate și martor.

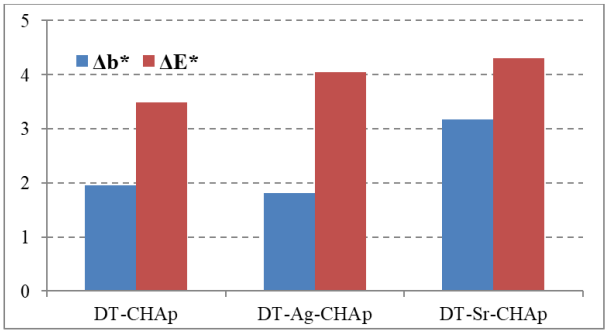


Figura 48: Diferența de culoare dintre parametrii cromatici ai probelor de la Turnul Pustiu tratate și martor

Din punct de vedere cromatic, o etapă decisivă în evaluarea tratamentelor de conservare o reprezintă limita parametrului ΔE*, care a fost selectată pentru a distinge între tratamentele acceptabile și inacceptabile. În general, numai în cazul în care ΔE* < 5, consolidantul este folosit în domeniul conservării [195].

După cum se poate remarca din figura 48, pentru toate cele trei probe istorice, diferența de culoare dintre parametrii cromatici ai probelor de la Turnul Pustiu tratate cu agent consolidant pe bază de CHAp și martor s-au obținut valori ale parametrului ΔE* mai mici de 5.

Valorile obținute în cazul deviației cromatice a coordonatelor b* pentru eșantioanele de la Turnul Pustiu tratate cu hidroxiapatite carbonatate, au demonstrat că produsele de consolidare au Δb*<3, care reprezintă valoarea corespunzătoare pentru o culoare stabilă a suprafeței [225].

În concluzie, produsul de consolidare pe bază de hidroxiapatită carbonatată utilizat pentru tratarea eșantionului DT nu afectează în mod semnificativ parametrii de culoare ai pietrei după tratament și prezintă un risc de incompatibilitate mediu.

7.5.3.3. Testul de absorbție a apei

În tabelul 22 sunt prezentate rezultatele obtinuțe la testul de absorbție a apei pentru eșantioanele provenite de la Turnul Pustiu și cele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate.

Tabelul 22: Testul de absorbție a apei pentru probele de la DT netratate și tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate

Proba	**Absorbția apei, %**
DT	13,4304
DT-CHAp	16,0617
DT-Ag-CHAp	13,7955
DT-Sr-CHAp	12,5797

Din tabelul 22 se poate remarca faptul că proba de la Turnul Pustiu tratată cu hidroxiapatită carbonatată substituită cu stronțiu prin pensulare prezintă o absorbție de apă mai scăzută decât martorul, ceea ce demonstrează că tratamentul cu substanțe consolidante face probele istorice mai compacte și mai puțin permeabile la apă.

7.5.3.6. Caracterizarea geologică

Studiul mineralogic - petrografic pentru probelor colectate din acest monument istoric s-a realizat pe secțiuni subțiri cu ajutorul unui microscop polarizant. Castelul Corvinilor este situat în dolomitele cristaline paleozoice carpatice și pe o hartă geologică simplificată se află și alte tipuri de roci metamorfice cum ar fi: șisturi de mică, cuarțite, gneise și șisturi grafitice [288, 289].

Din punct de vedere mineralogic, compoziția Turnului Pustiu conține feldspat plagioclas, dolomit, cuarț, muscovit, biotit, apatit, epidot, clinolit, mică, similar cu datele din literatura de specialitate [290, 291]. În figura 50 este ilustrată o bucată mică de la Turnul Pustiu care a pus în evidență parțial compoziția.

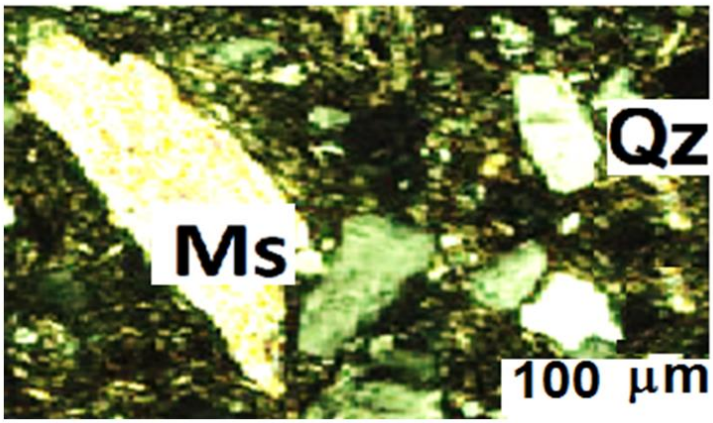


Figura 50: Imaginea microscopică polarizantă a eșantionului prelevat de la Turnul Pustiu

Din punct de vedere mineralogic, compoziția probelor provenind din acest monument istoric (Turnul Pustiu) a fost demonstrată cu ajutorul tehnicilor de investigație WDXRF și EDS, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 24 și figura 51.

Tabelul 24: Rezultatele WDXRF pentru eșantioanele de la Turnului Pustiu netratate și tratate cu CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp

Component	DT	DT+CHAp	DT+Ag-CHAp	DT+Sr-CHAp
Rezultat (masa %)				
Na_2O	3,724	1,7682	1,9661	-
MgO	9,3872	7,9097	7,4038	7,7009
Al_2O_3	6,617	5,5471	6,3187	4,945
SiO_2	26,1669	21,2177	21,9194	16,1732

P_2O_5	0,7986	0,1504	0,3241	0,5373
SO_3	8,898	11,7943	0,9783	1,7084
Cl	0,4298	0,3983	1,1004	0,7842
K_2O	1,9875	1,6287	2,2576	1,9142
CaO	37,2245	44,0349	51,365	61,0121
Fe_2O_3	3,517	2,2969	4,3919	3,3747
Rb_2O	-	0,0462	-	-
SrO	-	-	-	0,061
ZrO_2	0,032	0,1669	0,0677	0,0485
Ag_2O	-	-	1.1904	-
ZnO	0,0326	-	-	-
Nb_2O_5	-	-	-	0,0392
N.A.	0,0904	0,1288	0,0887	-

După cum se poate remarca din tabelul 24, în cazul probele prelevate de la Turnul Pustiu atât martorul (DT), cât și eșantioanele tratate cu hidroxiapatite carbonatate prezintă cantități predominante din următorii oxizi CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3, iar în ceea ce privește componentul SO_3, DT și DT+CHAp au 8,898 % respectiv 11,7943 %, iar în probele DT+Ag-CHAp și DT+Sr-CHAp se găsesc procente reduse. Oxizii de Fe_2O_3, Na_2O, K_2O sunt în cantități reduse și fazele minore sunt constituite din P_2O_5, Cl, ZrO_2.

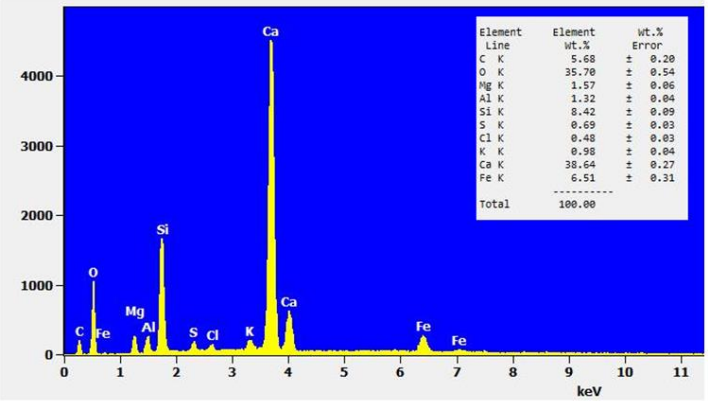


Figura 51: Analiza EDS pentru eșantionului DT

8. Concluzii generale, contribuții originale, perspective și lista lucrărilor publicate

8.1. Concluzii generale

✓ Alegerea HAp ca material care asigură protecția și consolidarea pietrelor carbonatate s-a bazat pe solubilitatea sa scăzută, viteza lentă de dizolvare, structura de cristal și parametrii de rețea similari cu ai calcitului, fiind puternic lipită de substraturile calcaroase, un dezavantaj al consolidanților comerciali.

✓ În ultimul timp, nanomaterialele au fost aplicate în restaurarea și întreținerea bunurilor cu valoare culturală, cu scopul de a îmbunătăți tratamentele de consolidare și de protecție ale obiectelor de piatră.

8.2. Contribuții originale

În cadrul tezei de doctorat cu titlu: ”Materiale inovative și tehnici utilizate în conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu”, au fost aduse următoarele contribuții originale:

✓ O sinteză a datelor din literatura de specialitate referitoare la tipurile de materiale utilizate în practica de conservare și restaurare a pieselor de patrimoniu cultural, precum și principalele tehnici analitice de investigare.

✓ Pentru sinteza CHAp și a Me-CHAp, având dimensiuni și morfologii controlate, s-a optat pentru ruta nanoemulsiei care permite manipularea structurii la nivel molecular, reacția se realizează la temperatură scăzută, nanoemulsiile sunt stabile din punct de vedere cinetic, datorită dimensiunilor mici ale picăturilor, este o procedură simplă, costuri relativ reduse, reactivi ușor solubili în apă, al căror pH poate fi ajustat pentru a menține bazicitatea mediului de reacție.

✓ CHAp s-a obținut prin tehnica nanoemulsiei, utilizând ca precursori $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4HCO_3, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, la raportul molar Ca^{2+}: PO_4^{3-}: CO_3^{2-}= 1,67. Reacția a avut loc la temperatura camerei, produsul final s-a calcinat timp de 4 ore la temperatura de 900° C, asigurându-se astfel, un grad ridicat de cristalinitate.

✓ Prin modificarea CHAp cu ioni metalici de concentrație 5% molar raportat la ioni de calciu, se obțin hidroxiapatite substituite care prezintă proprietăți mecanice, solubilitate și stabilitate termică îmbunătățite.

✓ S-au preparat 5 derivați metalici ai hidroxiapatitei carbonatate Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp și K-CHAp.

✓ CHAp și hidroxiapatitele carbonatate substituite cu diferiți ioni metalici s-au caracterizat prin următoarele tehnici de investigare: spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier, spectroscopie Raman, difracția de raze X, microscopia electronică de scanare cu spectroscopie de

dispersie energetică, microscopie electronică cu transmisie, împrăștierea dinamică a luminii și analiza termogravimetrică.

✓ Din analiza XRD se poate observa că toate probele pe bază de CHAp și Me-CHAp, corespund standardului de referință JCPDS (09-432) pentru hidroxiapatită carbonatată sintetică.

✓ Toate probele de hidroxiapatită carbonatată și derivații săi metalici prezintă o dimensiune a cristalitei mult mai redusă, în comparație cu hidroxiapatita comercială.

✓ Introducerea de ioni substituenți în sistemul hidroxiapatitei carbonatate nu produce schimbări în structura CHAp așa cum se poate observa din difractogramele XRD unde s-au observat structuri asemănătoare pentru CHAp și Me-CHAp.

✓ Rezultatele obținute din analiza XRD au demonstrat că atât CHAp, cât și Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) prezintă o structură hexagonală cu parametrii de rețea caracteristici hidroxiapatitei carbonatate sintetice.

✓ Spectrul EDS al CHAp sintetizată confirmă prezența elementelor componente ale hidroxiapatitei: calciu, fosfor și oxigen.

✓ S-au obținut în laborator pietre artificiale (din gips, nisip și apă), care au fost tratate cu 3 soluții de concentrații diferite 0,1 g/l; 0,25 g/l și 0,5 g/l de CHAp și Me-CHAp.

✓ Aplicarea consolidanților pe bază de hidroxiapatită carbonatată și a derivaților metalici ai acesteia (Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp și K-CHAp) pe pietrele artificiale s-a efectuat prin 3 metode diferite: imersare, pensulare și pulverizare.

✓ Pietrele artificiale tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate s-au caracterizat prin următoarele tehnici: teste colorimetrice, testul de absorbția apei, teste de umiditate, absorbția picăturii de apă, capilaritatea, testul îngheț-dezgheț, testul de cristalizare a sărurilor, testul de rezistență la compresiune, testul de determinare a conținutului de sulfați, porozitate, analiza termogravimetrică, unghiul de contact, testul de exfoliere, microscopie optică și SEM.

✓ Din analiza colorimetrică realizată pe pietrele tratate cu hidroxiapatită carbonatată și cu derivații săi metalici la diferite concentrații aplicați prin 3 metode, s-a putut concluziona că acești consolidanți nu influențează culoarea probelor, diferența totală de culoare raportată la martor (ΔE^*_x) prezentând valori cuprinse între 3 și 5.

✓ În scopul testării rezistenței la degradarea datorată factorilor interni și externi a materialelor de restaurare și conservare, asupra probelor de piatră s-au efectuat proceduri de îmbătrânire artificială specifice: testul îngheț-dezgheț și cristalizarea sărurilor.

✓ În timpul testului de îngheț-dezgheț, în cazul pietrelor artificiale au putut fi observate următoarele tipuri de modificări: alterare cromatică, microfisuri (pot apărea din cauza stresului

mecanic provocat de cristalizarea gheții în interiorul porilor), fisuri, eflorescențe, pierderea coeziunii, detașări și dezintegrări.

✓ Cu cât valoarea coeficientului de gelivitate este mai mare pentru pietrele tratate cu CHAp și Me-CHAp, cu atât viteza de degradare este mai mare și, în concluzie, agentul consolidant prezintă o capacitatea de protecție mai mică.

✓ Probele tratate cu derivați metalici ai CHAp prezintă o scădere a coeficientului de gelivitate (μ_g) comparativ cu martorul, ceea ce determină creșterea rezistenței la îngheț a pietrelor artificiale.

✓ Probele care au fost tratate prin pensulare prezintă cele mai mici valori ale coeficientului de gelivitate cu excepția CHAp-P și Zn-CHAp-P.

✓ Cele mai bune rezultate s-au înregistrat pentru probele tratate cu Sr-CHAp aplicat prin pensulare la concentrația de 0,1 g/l cu μ_g=1,43 % și la concentrația de 0,5 g/l având valoarea gelivității de 2,59 %.

✓ Cristalizarea sărurilor prin evaporarea apei în apropierea stratului superficial este frecvent însoțită de creșterea în volum care generează tensiuni interne similare celor din îngheț - dezgheț, modificări cromatice, dislocări, fisuri, detașări și dezintegrări ale materialului.

✓ Testele de cristalizare a sărurilor au arătat că, folosind aceeași concentrație de sare de 12%, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, prezintă un comportament agresiv ridicat la pietre, deoarece determină o reducere a coeziunii materialelor poroase în comparație cu NaCl.

✓ Proba tratată cu Ag-CHAp a prezentat cea mai mare rezistență la cristalizarea sării și la proba cu Sr-CHAp se observă crăpături mici.

✓ Toate probele model tratate cu CHAp și Me-CHAp indiferent de concentrația soluției de consolidant, de tipul de hidroxiapatită carbonatată folosită și de metoda de aplicare prezintă valori ale rezistenței la compresiune mai mari decât martorul.

✓ Eficiența tratamentului de consolidare este influențată de următorii factori: metoda de aplicare a agentului de consolidare, concentrația soluției, cantitatea de produs absorbită, numărul de aplicări, intervalul de timp dintre prima și ultima aplicare, tipul de piatră pe care este aplicat tratamentul, condițiile ambientale înainte, în timpul și după aplicarea tratamentului.

✓ În cadrul studiului de caz, s-a realizat un scurt istoric al Castelului Corvinilor și al Turnului Pustiu, Hunedoara.

✓ În urma rezultatelor obținute pe probele artificiale au fost selectați 3 agenți consolidanți pe bază de hidroxiapatită carbonatată (CHAp, Ag-CHAp și Sr-CHAp), care au fost aplicați prin pensulare pe probele istorice prelevate de la Turnul Pustiu, castelul Corvinilor.

✓ Probele de la castelul Corvinilor – Turnul Pustiu (DT-martor) și cele tratate cu diferite tipuri de hidroxiapatite carbonatate au fost investigate prin următoarele tehnici: FT-IR, teste

colorimetrice, testul de absorbția apei, determinarea conținutului de sulfați, analiza termogravimetrică, analiza elementară EDS, WDXRF, SEM, determinarea rugozității suprafeței, testul de carbonatare și testul de exfoliere.

✓ Produsul de consolidare pe bază de hidroxiapatită carbonatată utilizat pentru tratarea eșantionului DT nu afectează în mod semnificativ parametrii de culoare ai pietrei după tratament și prezintă un risc de incompatibilitate mediu.

✓ În urma studiilor efectuate atât pe pietrele artificiale, cât și pe probele istorice prelevate de la Turnul Pustiu, castelul Corvinilor, care au fost tratate cu CHAp și derivații metalici ai hidroxiapatitei carbonatate, materialele pe bază de Ag-CHAp și Sr-CHAp au demonstrat cea mai bună eficiență de consolidare.

8.3. Perspective de cercetare

➢ Una dintre perspectivele de cercetare constă în sinteza de hidroxiapatite carbonatate substituite și cu alți ioni metalici (de exemplu Mg^{2+}), caracterizarea acestora, aplicarea agentului consolidant pe probele model, investigarea acestora și studiul eficienței consolidantului.

➢ Cea de-a doua perspectivă este sinteza și caracterizarea de hidroxiapatite dublu substituite (Sr-Zn-CHAp, Mg-Zn-CHAp, Mg-Sr-CHAp, Mg-Ba-CHAp), tratarea probelor model cu hidroxiapatite dublu substituite și studiul eficienței agentului de consolidare asupra probelor model.

8.4. Lista lucrărilor publicate

Articole ISI în domeniul tezei de doctorat

1. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, M. E. David, M. Ghiurea, G. Vasilievici, R.M. Stirbescu, I. D. Dulama, Double substituted carbonated hydroxyapatite for stone consolidation, J. Sci. Arts, 2020, 3 (52), acceptat la publicare.

2. M. E. David, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, E. R. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, Materials 2020, 13, 2064; doi:10.3390/ma13092064.

3. R.M. Ion, **L. Iancu**, G. Vasilievici, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G.-I. Radu, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama,

Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples, Coatings 2019, 9, 231; doi:10.3390/coatings904023.

4. R.M. Ion, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, C. Radulescu, M.L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, Archaeometric studies of mural paints from Matia Loggia (Corvins' Castle), Romanian Reports in Physics, 71, 804, 2019.

Articole non-ISI în domeniul tezei de doctorat

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conferenceon Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, December 4-6, 2019.

2. R.-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R.M Grigorescu, Investigations of the new gate tower Corvins'Castle, IOP Conferences Series: Materials Science and Engineerig 572 (2019) 012088, doi:10.1088/1757-899X/572/1/012088.

3. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, in e-book abstract ed. E. Badea, A. Bernath, "The Cultural Object from Investigation to Restoration", Oscar Print Publishing House, Bucuresti, 2019, ISBN 978-973-668-503-3.

4. R.M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, I. Minca, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A. Bucurica, M. L. Ion, R. M. Stirbescu, M. E. Grigore, Diagnosis Methods applied to heraldic signs from ancient monuments, Journal of Architecture Urbanism and Heritage, JAUH, vol. 2, pp. 35-40, 2018.

5. R.M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Tincu, G. Vasilievici, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, C. Radulescu, M. L. Ion, Arhaeometric investigations on ceramic materials from Hunedoara – The Court Area, Journal of Science and Arts, 2(43), pp. 471-480, 2018.

6. R.M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A. Gheboianu, M.L. Ion, Arhaeometric Concepts and Methods of Intervention on Historical Monument Buildings. The Case of the Corvins' Castle, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 374 012073, DOI: 10.1088/1757-899X/374/1/012073, 2018.

Participarea la conferințe internaționale în domeniul tezei de doctorat

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, December 4-6, 2019.

2. **L. Iancu**, R-M Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M.E. David, R. E. Andrei, G.I. Radu, M.I, Filipescu, R.I. Suica-Bunghez, C. A. Nicolae, R.Somoghi, B. Trica, S. Teodorescu, Surface consolidation of model stone samples with carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, București, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

3. I. Marina, R.-M. Ion, M. E. David, **L. Iancu**, R. M.Grigorescu, Investigation of chromatic parameters of some samples from Constanta Casino, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, București, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

4. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, International Conference emerging technology and innovation for the conservation of cultural heritage, ETICCH 2019, 11-13 septembrie, Sibiu, Romania.

5. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu, Thermal/spectral analysis of archaeological objects, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019), 27-30August 2019, Roma, Italia.

6. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu,Thermal and multi-analytical investigations of the towers from Corvins' Castle, Hunedoara, Romania, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019) 27-30 August 2019 Roma, Italia.

7. R. M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. R., G. Vasilievici, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.-M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, Investigations of the

Corvins'Castle towers – an Artistic, Architectural and Technological Achievement of the 15th – 17th Centuries, EUROINVENT, Iași, Romania, 16-18 May 2019.

8. **L. Iancu**, R. M. Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M. E.Grigore, R. E. Andrei, M. Filipescu, G. Vasilievici, G. Radu, Effectiveness of carbonated hydroxyapatite and their derivatives on stony materials, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

9. R. E. Andrei, R. M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, G. Radu, M. Filipescu, M. E. Grigore, Investigation of chromatic parameters of the stone samples treated with hydroxyapatite derivatives, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

10. I. G. Radu, R.-M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M. E. Grigore, A. Sorescu, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, M. Udrea, Freezing-Thaw Test For Pretreated Hydroxyapatite Brick Modlels, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

11. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, M. Grigore, A. Sorescu1, R. Andrei, G. Radu, M. Filipescu, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Stone consolidation with carbonated hydroxyapatite, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat, 13-16 martie, 2019.

12. R.M. Ion, **L. Iancu**, D. Turcanu-Carutiu, V. Schroder, S. Tincu, C. Roman, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, Traditional building materials and modern restoration products identified at the painted Matia-fresco Loggia, Corvins' Castle, Romania, EGU, Aprilie 2018, Viena.

13. R.M. Ion, **L. Iancu**, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Bucurica, A.Gheboianu, M.L. Ion, Investigation and consolidation studies of different historical Romanian buildings, EMRS Spring Meeting 2018 Symposium CC Cultural Heritage, 18-21.06.2018, Strasbourg, Franța.

14. R. M. Ion, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, M. L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from mural paints, 18th

International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2018 10-13 Iulie 2018, Constanța.

15. R.-M. Ion*, S. Tincu, **L. Iancu**, R. Grigorescu, S. Teodorescu, D.-I. Dulama, A.-I. Bucurica, A.-I. Gheboianu, R.-M. Stirbescu, C. Radulescu, Nanotechnologies and nanomaterials: applications at Corvins' Castle, Simpozion International Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

16. **L. Iancu***, R. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, A. Sorescu, M. Grigore, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Nanoemulsion synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

Cereri de brevet OSIM în domeniul tezei de doctorat

1. Cerere de brevet A 2020-00300/29.05.2020, R. M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, M.E. David, N. Ion, Compoziţie de hidroxiapatită carbonatată co-substituită cu stronţiu şi zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu.

9. Bibliografie selectivă

3. Pinto, A.F. and J.D. Rodrigues, *Stone consolidation: the role of treatment procedures.* Journal of Cultural heritage, 2008. **9**(1): p. 38-53.
4. Cultrone, G., E. Sebastian, and M.O. Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes.* Cement and Concrete research, 2005. **35**(12): p. 2278-2289.
5. Sassoni, E., S. Naidu, and G.W. Scherer, *The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones.* Journal of Cultural Heritage, 2011. **12**(4): p. 346-355.
6. Sassoni, E., et al., *Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: comparison with a TEOS-based consolidant.* Journal of Cultural Heritage, 2013. **14**(3): p. e103-e108.
7. Sassoni, E. and E. Franzoni, *Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behaviour towards thermal weathering.* Proceedings of Built Heritage–Monitoring Conservation Management, Milan, Italy, 2013: p. 1287-95.
8. Ion, R.-M., et al., *Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles.* Applied Surface Science, 2013. **285**: p. 27-32.
39. Baglioni, P. and R. Giorgi, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage.* Soft Matter, 2006. **2**(4): p. 293-303.
124. Zhou, W., et al., *Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanospheres through nanoemulsion.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008. **19**(1): p. 103-110.
141. Ahmed, Y., S. El-Sheikh, and Z. Zaki, *Changes in hydroxyapatite powder properties via heat treatment.* Bulletin of Materials Science, 2015. **38**(7): p. 1807-1819.
155. Terra, J., et al., *The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(3): p. 568-577.
169. Cahyanto, A., et al., *Fabrication of bone cement that fully transforms to carbonate apatite.* Dental materials journal, 2015: p. 2014-328.
170. Khan, A.S. and A.A. Chaudhry, *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. 2019: Woodhead Publishing.
171. Wopenka, B. and J.D. Pasteris, *A mineralogical perspective on the apatite in bone.* Materials Science and Engineering: C, 2005. **25**(2): p. 131-143.
179. Ren, F.Z., Y. Leng, and X. Lu. *Ab Initio Simulations on the Carbonated Apatite Structure*. in *Key Engineering Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
181. Ślósarczyk, A., Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiewicz, *FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods.* Journal of Molecular Structure, 2005. **744**: p. 657-661.
195. Sassoni, E., G. Graziani, and E. Franzoni, *An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate.* Construction and Building Materials, 2016. **102**: p. 918-930.
224. Sandu, I., I. Sandu, and I. Sandu, *Colorimetry in Art, Ed.* Corson, Iasi, 2002.

225. Schanda, J., *Colorimetry: understanding the CIE system*. 2007: John Wiley & Sons.
227. Murat, Ü., *Determination of the Resistance of Midyat Building Stones to Salt Crystallization.* Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 2018. **8**(1/2): p. 1-8.
231. Rey, C., et al., *The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study.* Calcified tissue international, 1989. **45**(3): p. 157-164.
234. Koutsopoulos, S., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods.* Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2002. **62**(4): p. 600-612.
235. Bianchi, M., et al., *Strontium doped calcium phosphate coatings on poly (etheretherketone)(PEEK) by pulsed electron deposition.* Surface and Coatings Technology, 2017. **319**: p. 191-199.
236. Panda, R., et al., *FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**(2): p. 193-199.
238. Ion, R.-M., et al., *Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples.* Coatings, 2019. **9**(4): p. 231.
254. Benavente, D., et al., *Influence of surface roughness on color changes in building stones.* Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur, 2003. **28**(5): p. 343-351.
255. Rodrigues, J.D. and A. Grossi, *Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions.* Journal of Cultural Heritage, 2007. **8**(1): p. 32-43.
256. Grossi, C.M., et al., *Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning.* Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur, 2007. **32**(4): p. 320-331.
279. Ion, R., et al. *Arhaeometric Concepts and Methods of Intervention on Historical Monument Buildings. The Case of the Corvins' Castle*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. IOP Publishing.
280. Velescu, O., *Castelul de la Hunedoara.* Bucharest: Meridiane, 1968: p. 7-8.
281. Lupescu, R., *Vajdahunyad vára a Hunydiak korában, (Cetatea de la Hunedoara în timpul Hunedorenilor).* 2007.
282. Roman, C.C. and S. Tincu, *Observaţii pe marginea Complexului Ecleziastic de la Hunedoara-CASTELUL CORVINILOR.* TERRA SEBVS. ACTA MVSEI SABESIENSIS, 2009. **1**: p. 153-178.
284. Ion, R.-M., et al., *Arhaeometric investigations on ceramic materials from Hunedoara-the court area.* Journal of Science and Arts, 2018. **18**(2): p. 471-480.
285. Ion, R., et al. *Investigations of the new gate tower from Corvins' Castle*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.

288. Codarcea, A., et al., *Geological map of Romania 1: 200,000, Deva sheet.* Geol. Inst., Bucharest, 1967.
289. DANCIU, C., et al., *CHARACTERIZATION AND CLASSIFICATION OF ANDESITES OF CRISCIOR AND ALBINI FROM SOUTHERN APUSENI MOUNTAINS, FOR CAPITALIZATION.* Annals of the University of Petrosani Mining Engineering, 2018. **19**.
290. Balintoni, I., *Geotectonica terenurilor metamorfice din România.* Ed. Carpatica, Cluj-Napoca, 1997. **176**.
291. Balintoni, I. and V. Iancu, *Probleme de metamorfism, litostratigrafie si structura ale cristalinului din masivul Poiana Rusca.* Studii si Cercetari de Geologie, Geofizica si Geografie, seria Geologie, Bucuresti, 1986. **31**: p. 51-67.

Curriculum vitae Europass

Informaţii personale

Nume / Prenume	Iancu Lorena
Adresă(e)	B-dul Alexandru Obregia, nr.17, bl. M 5, sc. A, et. 6, ap. 54, sector 4, București
Telefon(oane)	0723420386
Fax(uri)	0213123493
E-mail(uri)	lorena.iancu@icechim.ro, lorenna77ro@yahoo.com
Naţionalitate(-tăţi)	Română
Data naşterii	19.11.1977
Sex	Feminin

Experienţa profesională

Perioada	Sep 2002- prezent
Funcţia sau postul ocupat	Asistent de Cercetare – 2002, Cercetător Științific – 2004, Cercetător Științific gradul III (2009 - prezent)
Activităţi şi responsabilităţi principale	- Documentare, experimentări în laborator, elaborare documente tehnico-economice, întocmirea rapoartelor interne. - Publicarea de articole de specialitate și participarea la manifestări ştiinţifice - Experienţa în proiecte naţionale/internaţionale: director de proiect (2 Programe Nucleu), responsabil de proiect (1 PN II - Parteneriate "Tehnologie și instalaţie inovativă pentru realizarea de membrane selective biocompatibile cu sângele uman destinate realizării unui dispozitiv oxigenator extracorporal"- MEMBIOX), participant la 18 proiecte de cercetare.
Numele şi adresa angajatorului	Institutul Naţional de Cercetare-Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie ICECHIM, Evaluarea și conservarea patrimoniulu cultural, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România, www.icechim.ro
Tipul activităţii sau sectorul de activitate	Cercetare - Sinteza hidroxiapatitei carbonatată (CHA) și a CHA substituită cu diferiţi ioni metalici; - Obţinerea de nanomateriale pentru conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu; - Studiul artefactelor de lemn (obţinerea nanoparticulelor, tratarea și caracterizarea probelor de lemn); - Sinteza și caracterizarea bloc-copolimerilor obtinuţi prin polimerizare anionică și a compozitelor polimerice realizate pe baza acestora; - Caracterizarea fizico-chimică și componentială a bloc-copolimerilor prin: GPC, UV-VIS, IR. - Obţinerea polimerilor semiconductori-polianilina; - Introducerea grupărilor polare (hidroxilice, carboxilice, oxiranice, maleice) în bloc-copolimerii stiren-dienici prin reacţii polimer analoage; - Sulfonarea bloc-copolimerilor stiren-butadienici în soluţie; - Compozite antişoc ale poliolefinelor virgine şi recuperate modificate cu bloc-copolimeri stiren-dienici;

Educaţie şi formare

Calificarea / diploma obţinută	Bacalaureat în 1996
Numele şi tipul instituţiei de învăţământ / furnizorului de formare	Octav Onicescu,București Specializarea Biologie –Chimie.

Calificarea / diploma obţinută Numele şi tipul instituţiei de învăţământ / furnizorului de formare	Diploma de inginer, 2002 “Universitatea Politehnica din Bucuresti”, Facultatea de Chimie Industrială Specializarea Tehnologia Compușilor Macromoleculari.

Aptitudini şi competenţe personale

Limba maternă	Română
Limba străină cunoscută	Engleza

Autoevaluare	Înţelegere				Vorbire				Scriere	
Nivel european (*)	Ascultare		Citire		Participare la conversaţie		Discurs oral		Exprimare scrisă	
Engleza	B2	Utilizator independent	B2	Utilizator independent	B1	Utilizator independent	B1	Utilizator independent	B2	Utilizator independent

(*) Nivelul Cadrului European Comun de Referinţă Pentru Limbi Străine

Competenţe şi abilităţi sociale	Punctualitate, seriozitate, sociabilă, ambiţioasă, capacitate de muncă în condiţii de stres, meticulozitate, perseverenţă, spirit de echipă.
Competenţe şi aptitudini organizatorice	Colaborare bună cu colegii şi superiorii, organizare eficientă a activităţilor profesionale, atenţie la detalii, analiză practică.
Competenţe şi aptitudini tehnice	Operare echipamente și aparate de laborator (baie de ultrasonare, baie de nisip/apă, microscop optic, etuvă, reactor de polimerizare, agitatoare magnetice, etc); abilităţi dobândite în timpul lucrului cu aparatura de laborator.
Competenţe şi aptitudini de utilizare a calculatorului	Microsoft Office: Word, Excel, Power Point, Origin Internet
Competenţe şi aptitudini de cercetare	Insușirea cunoștinţelor în elaborarea unui proiect de cercetare. Orientare spre cercetare, simţ de răspundere. Competenţe teoretice și practice în domeniile de cercetare abordate în cadrul tematicilor lucrărilor de cercetare și în operarea echipamentelor.
Alte competenţe şi aptitudini	Programul de perfecţionare ”Expert accesare fonduri structurale și de coeziune europene”, 2011.
Informaţii suplimentare	Doctorand UNIVERSITATEA “VALAHIA” DIN TÂRGOVIȘTE IOSUD – Școala Doctorală de Științe Inginerești Domeniul de doctorat: Ştiinţe Inginerești – Ingineria Materialelor „Materiale inovative și tehnici utilizate în conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu” – conducător de doctorat: prof. Dr. R.M.Ion. Indice Hirsch Scopus=5; Citari=95; Articole=40; Capitole de carte =3 Brevete=4; Cereri de brevet=7 Conferinţe naţionale și internaţionale=101. Membru al asociaţiilor profesionale şi al colectivelor de cercetare acreditate: Membru al Societăţii Naţionale de Chimie.
Adresa profilului scopus	Adresa profilului pe www.scopus.com: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8583167200
Anexe	Anexa 1 Lista lucrărilor ştiinţifice – articole, brevete, premii, medalii, distincții (selecţie).

Anexa 1 Lista lucrărilor ştiinţifice – articole, brevete, premii medalii, distincții obtinuțe (selectie)

Articole

1. L. Iancu, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, M. E. David, M. Ghiurea, G. Vasilievici, R.M. Stirbescu, I. D. Dulama, Double substituted carbonated hydroxyapatite for stone consolidation, J. Sci. Arts, 2020, 3 (52),
2. M. E. David, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, E. R. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, Materials 2020, 13, 2064; doi:10.3390/ma13092064.
3. R.M. Grigorescu, P. Ghioca, L. Iancu, M. E. Grigore, R.M. Ion, C.A. Nicolae, R. Gabor, M.I. Filipescu, M. Rapa, R. D. Trusca, M. Ghiurea, Impact strength elastomer composites based on polystyrene components separated from waste electrical and electronic equipment, Journal of Applied Polymer Science, 137(5), 48329, 2020, https://doi.org/10.1002/app.48329.
4. R.M. Ion, L. Iancu, G. Vasilievici, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G.-I. Radu, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama, Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples, Coatings 2019, 9, 231; doi:10.3390/coatings904023.
5. R.M. Ion, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, C. Radulescu, M.L. Ion, L. Iancu, R. M. Grigorescu, Archaeometric studies of mural paints from Matia Loggia (Corvins' Castle), Romanian Reports in Physics, 71, 804, 2019.
6. R.-M. Ion, S. Tincu, L. Iancu, R.M Grigorescu, Investigations of the new gate tower Corvins'Castle, IOP Conferences Series: Materials Science and Engineerig 572 (2019) 012088, doi:10.1088/1757-899X/572/1/012088.
7. M.E. Grigore, R.-M. Ion, L. Iancu, R.M. Grigorescu, Tailored porphyrin–gold nanoparticles for biomedical applications, J. Porphyrins Phthalocyanines 2019; 23: 767–780, DOI: 10.1142/S108842461930012X.
8. R-M Ion, S. Tincu, L. Iancu, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, in e-book abstract ed. E. Badea, A. Bernath, "The Cultural Object from Investigation to Restoration", Oscar Print Publishing House, Bucuresti, 2019, ISBN 978-973-668-503-3.
9. R.M. Grigorescu, M.E. Grigore, L. Iancu, P.Ghioca, R.M. Ion, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. Recycling. 4(3):32, 2019.
10. M. E. Grigore, R. M. Grigorescu, L. Iancu, R.M. Ion, C. Zaharia, R. E. Andrei, Methods of synthesis, properties and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: a review (Review), Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition,Vol 30, Issue 9, 13 June 2019, pp. 695-712, https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1605866
11. R.M. Ion, T. Nyokong, N. Nwahara, I.R Suica-Bunghez, L. Iancu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, R. M. Grigorescu, Wood preservation with gold hydroxyapatite system, Heritage Science, 2018, pp.1-12, https://doi.org/10.1186/s40494-018-0202-5.
12. R. M. Grigorescu, F. Ciuprina, P. Ghioca, M. Ghiurea, L. Iancu, B. Spurcaciu, D. M Panaitescu, "Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface", Journal of Physics and Chemistry of Solids 89, 2016, p. 97–106;

Capitole de carte

1. R.M Ion, R.M. Grigorescu, L. Iancu, P. Ghioca, N. Radu, Polymeric micro and nanosystems for wood artifacts preservation, in Marcelo Ruben Pagnola, New uses of micro and nano materials, Intech 2018.

2. R.M. Ion, A. Nuta, A.A. Sorescu, L. Iancu, Photochemical degradation processes in cultural heritage, in Satyen Saha, Photo-chemistry and photo-physics, Intech 2018.

Cereri de brevet OSIM

1. Cerere de brevet A 2020-00300/29.05.2020, R.M. Ion, L. Iancu, R.M. Grigorescu, M.E. David, N. Ion, "Compoziţie de hidroxiapatită carbonatată co-substituită cu stronţiu şi zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu".

2. Cerere de brevet A2020 -0080/17.02.2020 , R-M Grigorescu, P. N. Ghioca, L. Iancu, R-M Ion, N. Ion, M-E David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. N. Spurcaciu, "Procedeu de reciclare a deşeurilor nemetalice de plăci de circuit imprimat şi polipropilenă recuperată sub formă de compozite antişoc".

3. Cerere de brevet A 2020-00030/23.01.2020, R.M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, L. Iancu, M.–E. David, N. Ion, "Peliculă elastomerică pentru degradarea deşeurilor de medicamente antitumorale în reactoare fotocatalitice".

4. Cerere de brevet A 2019 -00054/31.01.2019, R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, "Compoziţie antifungică pentru restaurarea/ conservarea artefactelor de lemn, şi procedeu de folosire".

5. Cerere de brevet A 2018 - 00319/08.05.2018, R.M. Ion, R.M. Grigorescu, L. Iancu, P.N. Ghioca, N. Ion, Compoziţii polimerice pentru protecţia şi conservarea suprafeţelor lemnoase şi procedeu de aplicare al acestora".

Brevete acordate

1. L. Iancu, B. Spurcaciu, P. Ghioca, E. Stepan, S. Velea, Z. Vuluga, "Procedeu de preparare a bloc-copolimerilor stiren-butadienici grefati cu anhidrida maleica", brevet RO nr. 126665, 2014.

Premii medalii, distincții obtinute

1. R. M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, L. Iancu, M. E. David, N. Ion, Elastomeric films for the degradation of anti-tumor drug wastes in photocatalytic reactors, **Medalie de aur**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

2. P. N. Ghioca, R.-M. Grigorescu, L. Iancu, R. M. Ion, N. Ion, M.-E. David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. Norocel, Spurcaciu, Recycling process of non-metallic wastes of printed circuit board and recovered polypropylene as shock-resistant composites, **Medalie de aur**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

3. R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, L. Iancu, Z.Vuluga, M. Iorga, R.-M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, **Diplomă de excelenţă şi medalie de aur,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

4. R.-M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, P.N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and method of use, **Diplomă de excelenţă,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

5. R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, Antifungal composition for restoration/preservation of wood artifacts, and method of use, **Diplomă de excelenţă şi medalia de aur,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

6. R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, Antifungal composition for restauration/preservation of wood artifacts, and method of use, **medalie de argint, EUROINVENT, Iasi**, Romania, 16-18 May 2019.

7. R.M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, P. N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them, **Diploma si medalie de bronz, EUROINVENT**, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

10.08.2020

Lista lucrărilor publicate

Articole ISI în domeniul tezei de doctorat

1. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, M. E. David, M. Ghiurea, G. Vasilievici, R.M. Stirbescu, I. D. Dulama, Double substituted carbonated hydroxyapatite for stone consolidation, J. Sci. Arts, 2020, 3 (52), acceptat la publicare.
2. M. E. David, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, E. R. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, Materials 2020, 13, 2064.
3. R.M. Ion, **L. Iancu**, G. Vasilievici, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G.-I. Radu, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama, Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples, Coatings 2019, 9, 231.
4. R.M. Ion, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, C. Radulescu, M.L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, Archaeometric studies of mural paints from Matia Loggia (Corvins' Castle), Romanian Reports in Physics, 71, 804, 2019.

Articole non-ISI în domeniul tezei de doctorat

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conferenceon Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, 2019.
2. R.-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R.M Grigorescu, Investigations of the new gate tower Corvins'Castle, IOP Conferences Series: Materials Science and Engineerig 572 (2019) 012088.
3. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, in e-book abstract ed. E. Badea, A. Bernath, "The Cultural Object from Investigation to Restoration", Oscar Print Publishing House, Bucureşti, 2019, ISBN 978-973-668-503-3.
4. R.M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, I. Minca, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A. Bucurica, M.L. Ion, R. M. Stirbescu, M.E. Grigore, Diagnosis Methods applied to heraldic

signs from ancient monuments, Journal of Architecture Urbanism and Heritage, JAUH, vol. 2, pp. 35-40, 2018.

5. R.M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Tincu, G. Vasilievici, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, C. Radulescu, M. L. Ion, Arhaeometric investigations on ceramic materials from Hunedoara – The Court Area, Journal of Science and Arts, 2(43), pp. 471-480, 2018.

6. R.M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A. Gheboianu, M.L. Ion, Arhaeometric Concepts and Methods of Intervention on Historical Monument Buildings. The Case of the Corvins' Castle, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 374 012073, DOI: 10.1088/1757-899X/374/1/012073, 2018.

Participarea la conferințe internaționale în domeniul tezei de doctorat

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, December 4-6, 2019.

2. **L. Iancu**, R-M Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M.E. David, R. E. Andrei, G.I. Radu, M.I, Filipescu, R.I. Suica-Bunghez, C. A. Nicolae, R.Somoghi, B. Trica, S. Teodorescu, Surface consolidation of model stone samples with carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

3. I. Marina, R.-M. Ion, M. E. David, **L. Iancu**, R. M.Grigorescu, Investigation of chromatic parameters of some samples from Constanta Casino, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

4. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, International Conference emerging technology and innovation for the conservation of cultural heritage, ETICCH 2019, 11-13 septembrie, Sibiu, Romania.

5. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu, Thermal/spectral analysis of archaeological objects, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019), 27-30August 2019, Roma, Italia.

6. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu,Thermal and multi-analytical investigations of the towers from Corvins' Castle, Hunedoara, Romania, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019) 27-30 August 2019 Roma, Italia.

7. R. M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. R., G. Vasilievici, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.-M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, Investigations of the Corvins'Castle towers – an Artistic, Architectural and Technological Achievement of the 15th – 17th Centuries, EUROINVENT, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

8. **L. Iancu**, R. M. Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M. E.Grigore, R. E. Andrei, M. Filipescu, G. Vasilievici, G. Radu, Effectiveness of carbonated hydroxyapatite and their derivatives on stony materials, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

9. R. E. Andrei, R. M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, G. Radu, M. Filipescu, M. E. Grigore, Investigation of chromatic parameters of the stone samples treated with hydroxyapatite derivatives, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

10. I. G. Radu, R.-M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M. E. Grigore, A. Sorescu, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, M. Udrea, Freezing-Thaw Test For Pretreated Hydroxyapatite Brick Modlels, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

11. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, M. Grigore, A. Sorescu1, R. Andrei, G. Radu, M. Filipescu, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Stone consolidation with carbonated hydroxyapatite, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat, 13-16 martie, 2019.

12. R.M. Ion, **L. Iancu**, D. Turcanu-Carutiu, V. Schroder, S. Tincu, C. Roman, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, Traditional building materials and modern restoration products identified at the painted Matia-fresco Loggia, Corvins' Castle, Romania, EGU, Aprilie 2018, Viena.

13. R.M. Ion, **L. Iancu**, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Bucurica, A.Gheboianu, M.L. Ion, Investigation and consolidation studies of different historical Romanian buildings, EMRS Spring Meeting 2018 Symposium CC Cultural Heritage, 18-21.06.2018, Strasbourg, Franța.

14. R. M. Ion, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, M. L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from mural paints, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2018 10-13 Iulie 2018, Constanța.

15. R.-M. Ion*, S. Tincu, **L. Iancu**, R. Grigorescu, S. Teodorescu, D.-I. Dulama, A.-I. Bucurica, A.-I. Gheboianu, R.-M. Stirbescu, C. Radulescu, Nanotechnologies and nanomaterials: applications at Corvins' Castle, Simpozion International Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

16. **L. Iancu***, R. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, A. Sorescu, M. Grigore, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Nanoemulsion synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

Cereri de brevet OSIM în domeniul tezei de doctorat

1. Cerere de brevet A 2020-00300/29.05.2020, R. M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, M.E. David, N. Ion, Compoziţie de hidroxiapatită carbonatată co-substituită cu stronţiu şi zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu.

Articole ISI în alte domenii

1. R. M. Ion, B.A. Bakirov, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenko, A. V. Belushkin, C. Radulescu, I. D. Dulama, I. A. Bucurica, A. I. Gheboianu, R. M. Stirbescu, S. Teodorescu, **L.**

Iancu, M. E. David, R. M. Grigorescu, Non-Destructive and Micro-Invasive Techniques for Characterizing the Ancient Roman Mosaic Fragments, *Appl. Sci.* 2020, *10*, 3781; doi:10.3390/app10113781.

2. R.M. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, M. E. Grigore, R.M. Ion, C.A. Nicolae, R. Gabor, M.I. Filipescu, M. Rapa, R. D. Trusca, M. Ghiurea, Impact strength elastomer composites based on polystyrene components separated from waste electrical and electronic equipment, Journal of Applied Polymer Science, 137(5), 48329, 2020, https://doi.org/10.1002/app.48329.

3. P. Ghioca, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, R.M. Ion, M. E. David, M. I. Filipescu, E. R. Andrei, B. Spurcaciu, C.A. Nicolae, R. Gabor, Composites of styrene-butadiene block-copolymer reinforced with waste printed circuit boards (WPCB), Materiale Plastice, 57 (1), 2020, pp. 92, https://doi.org/10.37358/MP.20.1.5316.

4. R. M. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, M. E. Grigore, R. E. Andrei, R.M. Ion, C-A Nicolae, R. Gabor, Composites of styrene-butadiene block-copolymers reinforced with WEEE polystyrene fraction, Materiale Plastice, 56 (3), 2019, pp. 510.

5. R.M. Grigorescu, M.E. Grigore, **L. Iancu**, P.Ghioca, R.M. Ion, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. Recycling. 4(3):32, 2019.

6. M.E. Grigore, R.-M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, Tailored porphyrin–gold nanoparticles for biomedical applications, J. Porphyrins Phthalocyanines 2019; 23: 767–780, DOI: 10.1142/S108842461930012X.

7. R. M. Grigorescu, M. E.Grigore, P. Ghioca, **L. Iancu**, C -A Nicola, R.-M. Ion, S. Teodorescu, E.R. Andrei, Waste Electrical and Electronic Equipment Study regarding the plastic composition, Materiale Plastice, 56 (1), 2019, pp. 77.

8. P. Ghioca, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, R.-M. Ion, M. E.Grigore, B. Spurcaciu, R. A. Gabor, C -A. Nicolae, Mechanical and thermal properties of styrene–diene block copolymers films obtained by spin casting from different solvents, Materiale Plastice, 56 (1), 2019, pp.163.

9. M. E. Grigore, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, R.M. Ion, C. Zaharia, R. E. Andrei, Methods of synthesis, properties and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: a review (Review), Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition,Vol 30, Issue 9, 13 June 2019, pp. 695-712, https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1605866.

10. P. Ghioca, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, B. Spurcaciu, C.A. Nicolae, A.R. Gabor, Styrene-diene Block-copolymers Reinforced with Polystyrene, Materiale Plastice, 55 (1), 2018, pp. 14-19.

11. R.M. Ion, T. Nyokong, N. Nwahara, I.R Suica-Bunghez, **L. Iancu**, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, R. M. Grigorescu, Wood preservation with gold hydroxyapatite system, Heritage Science, 2018, pp.1-12, https://doi.org/10.1186/s40494-018-0202-5.

12. M. Râpă, E.Matei, P. N. Ghioca, E. Grosu, **L. Iancu**, B. Spurcaciu, A. R.Trifoi, T. Gherman, A. Pica, A. M. Predescu, C. Cincu, Á. A. András, Improvement of some post-consumer polypropylene (rPP) by melt modification with styrene-diene block copolymers, Environmental Engineering and Management Journal, 16 (11) 2017, pp. 2615-2624.

Articole non-ISI în alte domenii

1. M.E. David, R.-M. Ion, E.R. Andrei, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, M.I. Filipescu, Superhydrophobic Coatings Based On Cellulose Acetate For Pinewood Preservation. J. Sci. Arts 2020, 1 (50), 171–182.

2. A-A. Sorescu, M. Grigore, E-R. Andrei, G.I. Radu, **L. Iancu**, Antioxidant activity of environmentally-friendly noble metallic nanoparticles, Journal of Physics: Conference Series, vol. 1426, no. 1, p. 012046. IOP Publishing, 2020.

3. R.M. Grigorescu, M.E. Grigore, **L. Iancu**, P. Ghioca, R.M. Ion, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. Recycling. 4(3):32, 2019.

4. M.E. Grigore, R.M. Ion, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**. P. Ghioca, E.R. Andrei, G.I. Radu, M.I. Filipescu, A.-A. Sorescu, A. Nuta, S.M. Doncea, Photocatalytic degradation of drugs under light irradiation, Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Vol. 12 (61) No. 1 – 2019, Series I: Engineering Sciences, https://doi.org/10.31926/but.ens.2019.12.61.2.

5. S. Teodorescu, R.M. Ion, R.M. Stirbescu, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, P. Ghioca, Physico-chemical characterization of wood treated with polymeric systems Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Vol. 12 (61) No.1–2019, Series I: Engineering Sciences, https://doi.org/10.31926/but.ens.2019.12.61.4.

Carti/capitole carte în alte domenii

1. R.M. Ion, A. Nuta, A.A. Sorescu, **L. Iancu**, Photochemical degradation processes in cultural heritage, in Satyen Saha, Photo-chemistry and photo-physics, Intech 2018.
2. R.M Ion, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. Ghioca, N. Radu, Polymeric micro and nanosystems for wood artifacts preservation, in Marcelo Ruben Pagnola, New uses of micro and nano materials, Intech 2018.
3. A.A. Sorescu, A. Nuţa, R.M. Ion, **L. Iancu**, Qualitative analysis of phytochemicals for Sea buckthorn and Gooseberry" in Brassica, Intech, 2018.

Participarea la conferințe naționale în alte domenii

1. M-I Filipescu, R. M. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, M.-E. Grigore, R. E. Andrei, R-M Ion, Z. Vuluga, R. Gabor, C.-A. Nicolae, Elastomeric materials reinforced with waste electrical and electronic equipment plastics (WEEP), Exploratory Workshop, NeXT-Chem, ICECHIM, Bucharest, ROMANIA, 6-7 May.
2. G. I. Radu*, R-M Ion, **L. Iancu**, R. Grigorecu , M. E. Grigore , R. Andrei, M. I. Filipescu, Frost resistance test of model stones treated with hydroxyapatite derivates, Exploratory Workshop, NeXT-Chem, ICECHIM, Bucharest, ROMANIA, 6-7 May.
3. E. R. Andrei, R. M. Grigorescu, M. E. Grigore, **L. Iancu**, R-M Ion, P. Ghioca, M. I. Filipescu, G. I. Radu, Stone samples based one waste electrical and electronic equipment (WEEE), Exploratory Workshop, NeXT-Chem, ICECHIM, Bucharest, ROMANIA, 6-7 May.

Participarea la conferințe internaționale în alte domenii

1. R.I. Suica-Bunghez, **L. Iancu**, R-M Ion, Antioxidant activity and phytochemical compounds of Capsicum annuum, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.
2. B. Spurcaciu, **L. Iancu**, M. Filipescu, R-M Ion, P. Ghioca, R. Grigorescu, C. Nicolae, R. Gabor, M. Rapa, E. Matei, Polymeric nanofibers manufactured by electrospinning of styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) composites, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

3. B. Spurcaciu, **L. Iancu**, R. E. Andrei, R-M Ion, P. Ghioca, R. Grigorescu, C. Nicolae, R. Gabor, M. Rapa, E. Matei, Nanofibres obtained by electrospinning from thermoplastic elastomer and graphene composites, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

4. E.R. Andrei, M. David, R. M. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, R-M Ion, Z.Vuluga, M. Filipescu, R. Gabor, C.-A Nicolae., B. Spurcaciu, L. Marin, Composites based on waste printed circuit boards (WPCB) and waste polypropylene, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

5. P. Ghioca, M. E. David, M. I. Filipescu, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, R.-M. Ion, R. E. Andrei, R. Gabor, C.-A Nicolae, B. Spurcaciu, Composites of styrene-butadiene block copolymer reinforced with waste printed circuit boards (WPCB), Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

6. G.-I. Radu, M. David, S. Vasile, R. M. Ion, **L. Iancu**, R. GrigorescU, R. Andrei, M. Filipescu, Elemental and corrosion investigations performed on coins from 20th century, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

7. M.E. David, R.-M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, R. E. Andrei, G.I. Radu, M.I. Filipescu, A. Nuta, A.-A. Sorescu, Photocatalytic degradation of direct orange dye under solar light, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

8. A. A. Sorescu, A. Nuta, I.R. Suica-Bunghez, E.R. Andrei, **L. Iancu**, R-M. Ion, Green-synthesized silver nanoparticles as multifunctional materials for the degradation of different dyes, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, Bucureşti, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

9. A-A. Sorescu, A. Nuta, R-M. Ion, **L. Iancu**, E-R. Andrei, Spectrophotometric evaluation of bioactive compounds from specific fruit kernels, 3rd International Conference „Contemporary challenges for the society in the context of the recent economic and social changes", June 20-22 2019, Targoviște, Romania.

10. A. Nuta, A-A. Sorescu, R-M. Ion, **L. Iancu**, R. Grigorescu, Silver and gold nanoparticles from aqueous fruit extracts with potential application in environmental protection, EURONANOFORUM, 12-14 June 2019, Bucharest, Romania.

11. A-A. Sorescu, M. Grigore, E-R. Andrei, G.I. Radu, **L. Iancu**, Antioxidant activity of environmentally-friendly noble metallic nanoparticles, International Conference on Applied Sciences (ICAS), May 9-11 2019, Hunedoara, Romania.

12. A-A. Sorescu, A. Nuta, R-M. Ion, **L. Iancu**, C-L. Nistor, Ziziphus jujuba - mediated phytosynthesis of silver and gold nanoparticles, International Conference on Applied Sciences (ICAS), May 9-11 2019, Hunedoara, Romania.

13. R. M. Grigorescu, P. N. Ghioca, **L. Iancu**, Z. Vuluga, M. Iorga, R. M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, EUROINVENT, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

14. R. M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them, EUROINVENT, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

15. R.M. Ion, N. Ion, **L. Iancu**, N. Radu, Antifungal composition for restauration/preservation of wood artifacts, and method of use, EUROINVENT, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

16. M.-I. Filipescu, **L. Iancu**, P. Ghioca, R-M Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G. I. Radu, C.-A. Nicolae, M. Rapa, S. Teodorescu, R. M.Grigorescu, Plastic composition of waste electric and electronic equipment, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

17. M. E. Grigore, R-M Ion, A. Ficai, I.L. Ardelean, C. Ilie, R. M.Grigorescu, **L. Iancu**, R. E. Andrei, G. I. Radu, M. Filipescu, Chitosan/collagen biomaterials with antibacterial properties for wound healing, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

18. R. M. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, R.-M. Ion, M. E. Grigore, C.-A. Nicolae, R. Gabor, Z. Vuluga, M.-I. Filipescu, E. R. Andrei, M. Rapa, Physical-Mechanical Properties Of Composites Based On Waste Electrical And Electronic Equipment, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

19. A-A. Sorescu, R.-M. Ion, A. Nuta, **L. Iancu**, M. Grigore – Noble metallic nanoparticles from natural materials: Sea buckthorn vs. Jujube, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

20. R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, **L. Iancu**, Z.Vuluga, M. Iorga, R.-M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

21. R.-M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P.N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and method of use, Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

22. R. M. Ion, N. Ion, **L. Iancu**, N. Radu, Antifungal composition for restoration/preservation of wood artifacts, and method of use, Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

23. M.E. Grigore, R.M. Ion, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. Ghioca, E.R. Andrei, G. Radu, M. Filipescu, A.-A .Sorescu, A. Nuta, S.M. Doncea, Photocatalytic degradation of vincristine under light irradiation, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat 13-16 martie, 2019, Brasov.

24. R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. Ghioca, Z. Vuluga, M. Iorga, R.M. Ion, C-A. Nicolae, R. Gabor, S. Teodorescu, M. Rapa, M.E. Grigore, R.E. Andrei, M.I. Filipescu, G.I. Radu, Elastomeric composites with waste electric and electronic equipment plastics, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat 13-16 martie, 2019, Brasov.

25. S. Teodorescu, R. M. Ion, R. M. Stirbescu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, P. Ghioca, Physico-chemical characterization of wood treated with polymeric systems 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat 13-16 martie, 2019, Brasov.

26. P.N. Ghioca, **L. Iancu**, B.N. Spurcaciu, R.M. Grigorescu, M. Rapa M, C. Cincu, A. Pica, R. Gardu, E. Matei, A. M. Predescu, Predescu Cristian, Obtaining process for high-impact strenght composites based on recovered polypropylene, Diploma de excelenta, Euroinvent, 17-19 Mai 2018, Iasi.

27. A.A. Sorescu, A. Nuta, R.M. Ion, S.G. Nitu, **L. Iancu**, Phthalocyanine-based nanoaggregates with green synthesized silver nanoparticles, 20th International Conference on Materials, Methods & Technologies, 26 – 30 June 2018, Elenite, Bulgaria.

28. R. M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, R. M. Ştirbescu, I. A. Bucurică, I. D. Dulamă, Degradation products assessment of the wooden painted surfaces in heritage artifacts, 5th International Congress Chemistry for Cultural Heritage, 3-7 Iulie 2018, Bucureşti.

29. B. Spurcaciu, I. Bujanca*, R-M. Ion, P.Ghioca, **L. Iancu**, R. Grigorescu, C. Nicolae, R. Gabor, M. Rapa, Recycling of polyurethane foams by synthesis of polymeric composites with thermoplastic elastomers, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

30. B. Spurcaciu*, R-M. Ion, P. Ghioca, **L. Iancu**, R. Grigorescu, I. Bujanca, C. Nicolae, R. Gabor, M. Rapa, Biodegradable composites based on wheat bran and polylactic acid, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

31. P. Ghioca, B. Spurcaciu*, **L. Iancu**, R. Grigorescu, R. Ion, M. Grigore, R. Gabor, C-A. Nicolae, The mechanical and thermal properties of sbs and sis films obtained by spin casting from different solvents, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

32. Ş. Robu*, P. Ghioca, V. Prisacari, V. Ţapcov, V. Sava, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, B. Spurcaciu, Antibacterial polymeric materials based on styrene-butadiene block-copolymers grafted with izofural, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

33. M. Grigore*, R. Ion, R. Grigorescu, **L. Iancu**, A.-A. Sorescu, A. Nuta, P. Ghioca, G. Radu, S. Doncea, Photocatalytic degradation of cytostatics under light irradiation, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

34. R. Grigorescu*, **L. Iancu**, P. Ghioca, R. Ion, M. Grigore, C. Nicolae, M. Rapa, B. Spurcaciu, S. Teodorescu, Polymers identification in waste electric and electronic equipment (WEEE) plastics, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

35. A.-A. Sorescu*, A. Nuţă, **L. Iancu**, R.-M. Ion, R. Grigorescu, S.-G. Niţu, I.-R. Şuică-Bunghez, Bio - nanoparticles generated from leaves of pale-green kohlrabi, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

36. P. Ghioca, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, B. Spurcaciu, C. A. Nicolae, A. R. Gabor, Styrene-diene block-copolymers reinforced with polystyrene, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIII–a, 25 – 27 Octombrie, 2017, Bucureşti.

37. B. Spurcaciu, **L. Iancu**, P. Ghioca, R. Grigorescu, C. Nicolae, R. Gabor, I. Bujanca, M. Rapa, E. Grosu, M. Matei, The effect of styrene-isoprene block copolymers and clays on polymer composites based on polypropylene, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIII–a, 25 – 27 Octombrie, 2017, Bucureşti.

38. B. Spurcaciu, R. Grigorescu, P. Ghioca, **L. Iancu**, N. Nicolae, R.Gabor, I. Bujanca, M. Rapa, E. Grosu, E. Matei, Polymer composites based on polypropylene with styrene-butadiene block-copolymers and clays, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIII–a, 25 – 27 Octombrie, 2017, Bucureşti.

39. M. Rapa, B. Spurcaciu, P. Ghioca, **L. Iancu**, R. Grigorescu, C. Nicolae, R. Gabor, I. Bujanca, E. Grosu, E. Matei, Polymer composites based on recycled polypropylene reinforced with glass balls, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIII–a, 25 – 27 Octombrie, 2017, Bucureşti.

Cereri de brevet OSIM în alte domenii

1. Cerere de brevet A2020 -0080/17.02.2020, P. N. Ghioca, R-M Grigorescu, **L. Iancu**, R-M Ion, N. Ion, M-E David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. N. Spurcaciu, "Procedeu de reciclare a deşeurilor nemetalice de plăci de circuit imprimat şi polipropilenă recuperată sub formă de compozite antişoc".

2. Cerere de brevet A 2020-00030/23.01.2020, R.M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, M.–E. David, N. Ion, "Peliculă elastomerică pentru degradarea deşeurilor de medicamente antitumorale în reactoare fotocatalitice".

3. Cerere de brevet A 2019 -00054/31.01.2019, R.M. Ion, N. Ion, **L. Iancu**, N. Radu, "Compoziţie antifungică pentru restaurarea/ conservarea artefactelor de lemn, şi procedeu de folosire".

4. Cerere de brevet A 2019 -00075/06.02.2019, R.M. Grigorescu, P.N. Ghioca, **L. Iancu**, Z. Vuluga, M.D. Iorga, R.M. Ion, N. Ion, M.E. Grigore, R.E. Andrei, M.I. Filipescu, R.I. Radu, B.N. Spurcaciu, "Procedeu de reciclare a fracţiei polistirenice din deşeuri de echipamente elecrice şi electronice sub formă de compozit polistirenic antişoc".

5. Cerere de brevet A 2019 - 00350/10.06.2019, V. Fruth, L. Todan, L. Predoana, I. Poenaru, L. Aricov, R. Leonties, E. Ciobanu, G. Petcu, RM. Ion, **L. Iancu**, L. Jecu, L. Raut, M. Calin, "Procedeu de obținere a unor pelicule nanocompozite destinate protejate componentelor arhitecturale litice ale patrimoniului cultural".

6. Cerere de brevet A 2018 - 00319/08.05.2018, R.M. Ion, R.M. Grigorescu, **L. Iancu**, P.N. Ghioca, N. Ion, Compoziţii polimerice pentru protecţia şi conservarea suprafeţelor lemnoase şi procedeu de aplicare al acestora".

Premii, medalii, distincții obtinuțe prin proces de selecție în alte domenii

1. R. M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, M. E. David, N. Ion, Elastomeric films for the degradation of anti-tumor drug wastes in photocatalytic reactors, **Medalie de aur**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

2. P. N. Ghioca, R.-M. Grigorescu, **L. Iancu**, R. M. Ion, N. Ion, M.-E. David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. Norocel, Spurcaciu, Recycling process of non-metallic wastes of printed circuit board and recovered polypropylene as shock-resistant composites, **Medalie de aur**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

3. R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, **L. Iancu**, Z.Vuluga, M. Iorga, R.-M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, **Diplomă de excelenţă şi medalie de aur,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

4. R.-M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P.N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and method of use, **Diplomă de excelenţă,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

5. R. M. Ion, N. Ion, **L. Iancu**, N. Radu, Antifungal composition for restoration/preservation of wood artifacts, and method of use, **Diplomă de excelenţă şi medalia de aur,** Salonul International de Inventica Proinvent, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

6. R. M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them, **Special Award CORNELIUGROUP**.

7. R. M. Grigorescu, P. N. Ghioca, **L. Iancu**, Z. Vuluga, M. Iorga, R. M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, **Diploma of bronze medal, EUROINVENT**, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

8. R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, Antifungal composition for restauration/preservation of wood artifacts, and method of use, **Diploma of silver medal, EUROINVENT, Iasi**, Romania, 16-18 May 2019.

9. R.M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, P. N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them, **Diploma of bronze medal, EUROINVENT**, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

10. P.N. Ghioca, L. Iancu, B.N. Spurcaciu, R.M. Grigorescu, M. Rapa M, C. Cincu, A. Pica, R. Gardu, E. Matei, A. M. Predescu, C. Predescu, Obtaining process for high-impact strenght composites based on recovered polypropylene, **Diplomă de excelența, Euroinvent**, 17-19 Mai 2018, Iasi.

MINISTRY OF NATIONAL EDUCATION "VALAHIA" UNIVERSITY OF TÂRGOVIȘTE IOSUD – ENGINEERING SCIENCES DOCTORAL SCHOOL
FUNDAMENTAL DOMAIN ENGINEERING SCIENCES
DOMAIN MATERIALS ENGINEERING

INNOVATIVE MATERIALS AND TECHNIQUES USED IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF HERITAGE OBJECTS

-PhD Thesis Summary-

PhD Superviser: Prof. Univ. Dr. Chim. Rodica-Mariana Ion

PhD Student: Ing. Lorena Iancu

Târgoviște
2020

Content
PhD Thesis

	Pages PhD thesis	Summary
I. Theoretical part	13	7
1. Introduction……	13	7
1.1. Aim and objectives of the PhD thesis…….....	15	8
1.2. Structure of the PhD thesis……	16	10
2. Types of destruction of the objects surfaces of the cultural heritage caused by internal and external factors……	18	
2.1. Humidity……	19	
2.2. Air pollutants……	20	
3. Types of materials used in the conservation and restoration of the cultural heritage objects……..	22	
3.1. Materials used in the conservation of stone artifacts	22	
3.1.1. Synthetic organic polymers……	23	
3.1.2 Alkoxysilanes…….	26	
3.1.3. Inorganic materials……	27	
3.1.4 Hydroxyapatite…….	34	
3.1.5. Methods of obtaining……...	36	
3.1.6. Carbonated hydroxyapatite…….	47	12
3.1.7. Carbonated hydroxyapatite synthesis……	48	
3.2. Analytical investigation techniques…….	56	
3.3. Conclusions…….	58	
II. Experimental part…….....	59	13
4. Synthesis of materials from the carbonated hydroxyapatite class……	59	13
4.1. Carbonated hydroxyapatite synthesis (CHAp)……	59	13
4.2. Carbonated hydroxyapatite synthesis modified with different metallic ions……	62	14
4.3. Conclusions.....	63	
5. Experimental techniques of investigation.....	64	15
5.1. Investigation techniques of the materials from the carbonated hydroxyapatite class	64	15
5.1.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	64	15
5.1.2. Raman spectroscopy …….....	64	
5.1.3. X-ray diffraction (XRD).....	65	15
5.1.4. Scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)	65	16
5.1.5. Transmission electron microscopy (TEM)	65	
5.1.6. Dynamic light scattering (DLS)	66	
5.1.7. Thermogravimetric analysis (TGA/DTG)	66	
5.2. Methods for characterizing model samples treated with carbonated hydroxyapatite	66	16
5.2.1. Colorimetric tests	67	16

5.2.2. Water absorption test..... 68 17
5.2.3. Humidity test..... 68
5.2.4. Water drop absorption……..... 68
5.2.5. Capillarity test..... 69
5.2.6. Freeze–thaw aging test..... 70 17
5.2.7. Salts crystallization test..... 70 18
5.2.8. Porosity..... 71 18
5.2.9. Compressive strength test..... 71 18
5.2.10. Sulphates content test..... 72
5.2.11. Thermogravimetric analysis..... 73
5.2.12. Contact angle..... 73
5.2.13. Peeling test..... 73
5.2.14. Optical microscopy..... 74
5.2.15. Petrographic analysis..... 74
5.2.16. Wavelength dispersed X–Ray Fluorescence Spectrometry (WDXRF) ... 74
6. Investigation of materials from the carbonated hydroxyapatite class……. 75 19
6.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)..... 75 19
6.2. Raman spectroscopy..... 76
6.3. X-ray diffraction (XRD)..... 77 20
6.4. Scanning electron microscopy and X-ray spectroscopy with energy dispersion (SEM-EDS) 80 22
6.5. Transmission electron microscopy (TEM)..... 81
6.6. Dynamic light scattering (DLS)..... 81
6.7. Thermogravimetric analysis (TGA/DTG)..... 84
6.8. Conclusions..... 85
7. Type of surface investigated: artificial stone prepared in the laboratory and objects without heritage value..... 86 23
7.1. Obtaining artificial stones prepared in the laboratory..... 86 23
7.2. Treatment of artificial stones with carbonated hydroxyapatite..... ..... 87 23
7.3. Characterization of treated artificial stones..... ..... 89 24
7.3.1. Colorimetric tests..... ..... 90 24
7.3.2. Water absorption test 93 27
7.3.3. Humidity test..... 94
7.3.4. Water drop absorption..... 95
7.3.5. Capillarity test (Penetration of water: capillarity action) 98
7.3.6. Freeze–thaw aging test..... 99 27
7.3.7. Salts crystallization test..... 110 29
7.3.8. Compressive strength test 119 34
7.3.9. Sulphates content test..... 121
7.3.10. Porosity 121 35
7.3.11. Thermogravimetric analaysis..... 123
7.3.12. Contact angle..... 124
7.3.13. The peeling test..... 125

7.3.14. Optical microscopy 125
7.3.15. Scanning electron microscopy (SEM) 126
7.4. Conclusions 127
7.5. Case Study 129 37
7.5.1. Short history of Corvins' Castle and Deserted Tower 129 37
7.5.2. Choice of consolidant type and treatment method 131 39
7.5.3. Investigation of the Deserted Tower samples 132 39
7.5.3.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 133 40
7.5.3.2. Colorimetric tests 133 40
7.5.3.3. Water absoption test 135 41
7.5.3.4. Sulphates content 135
7.5.3.5. Thermogravimetric analysis 136
7.5.3.6. Geological characterization 136 41
7.5.3.7. Scanning electron microscopy (SEM) 139
7.5.3.8. Carbonation test 141
7.5.3.9. Peeling test 143
7.5.4. Conclusions 144
8. General conclusions, original contributions, research perspectives and list of papers published 145 44
8.1. General conclusions 145 44
8.2. Original contributions 145 44
8.3. Research perspectives 148 47
8.4. List of papers published in the field of PhD thesis 149 47
Anexa 1 Planul experimental al tezei de doctorat 161
9. References 161 52

Figures, tables, and references keep the numbering from the PhD Thesis in the Summary of the PhD Thesis.

Keywords: carbonated hydroxyapatite, nanoemulsion, metallic derivates of carbonated hydroxyapatite, FT-IR, XRD, SEM-EDS, TGA-DTG, TEM, DLS, consolidation, artificial stone, Corvins' Castle, Deserted Tower.

List of abbreviations

CHAp - carbonated hydroxyapatite;

Me-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with metallic ions;

Ag-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with silver;

Sr-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with strontium;

Ba-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with barium;

Zn-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with zinc;

K-CHAp - carbonate hydroxyapatite substituted with potassium;

FT-IR - Fourier transform infrared spectroscopy;

XRD - X-ray diffraction;

SEM-EDS - Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy;

ΔE^*_x - total colour differences reported to control;

ΔL_x^* - difference in lightness;

Δa_x^* - chromatic deviation of the a coordinates;

Δb_x^* - chromatic deviation of the b coordinates;

μ_g - gelivity coefficient;

WDXRF - wavelength dispersive X-ray Fluorescence;

DT - Deserted Tower.

Acknowledgements

This PhD thesis is due to a close collaboration, support and trust given by colleagues, researchers from the institute, professors from the guidance committee, as well as by family members, so I want to address them some words of thanks.

First of all, I would like to thank my doctoral supervisor, Mrs. Prof. Univ. PhD. Chim. **Rodica-Mariana ION**, for the unconditional support given throughout my PhD studies, for the countless guidelines to finalize this research, but also for her contribution to my professional training.

Secondly, I would like to thank my colleagues from ICECHIM, team 11, who supported and helped me during the elaboration of the doctoral thesis, especially PhD. Eng. **Ramona-Marina Grigorescu** and PhD. Eng. **Madalina-Elena David**.

I would like to thank all the researchers from the Institute of Multidisciplinary Research for Science and Technology (ICSTM, Targoviste) with whom I have collaborated countless times, including Prof. Univ. PhD. Eng. **Cristiana Rădulescu**, **Sofia Teodorescu**, **Ioana Daniela Dulama**, **Raluca Stirbescu**, **Anca Gheboianu**, **Ioan Alin Bucurica**.

I would like to thank my parents, my sister and all the friends who have been with me in achieving my doctoral thesis, for their understanding, moral support, and the patience they showed.

Abstract

The aim of the PhD thesis aimed to synthesize by nanoemulsion and characterize the obtained carbonated hydroxyapatite and its metallic derivatives as innovative materials used as consolidants of artificial stones and cultural heritage objects.

The synthesized carbonated hydroxyapatite (CHAp) and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, and K) were characterized by the following methods of analytical investigation specific to materials applied in conservation / restoration: Fourier transform infrared spectroscopy (FT -IR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), thermogravimetric analysis (TGA/DTG). The five metallic derivatives of carbonated hydroxyapatite presented precise dimensions and morphologies, a hexagonal AB-structure, high degree of crystallinity and much smaller crystallite size, compared to commercial hydroxyapatite were obtained.

Artificial stones with a composition similar to those of historical samples were obtained and treated by different methods with the carbonated hydroxyapatite; the stone samples were then analysed in order to study the effectiveness of the inorganic consolidating agents by various investigative techniques: colorimetric tests, water absorption test, humidity tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts crystallization test, compressive strength test, sulphates content test, porosity, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optical microscopy and SEM. The compressive strength and water repellence was improved compared to control for all the model samples treated with CHAp and Me-CHAp. Also, the treated samples were more resistant to artificial aging by freeze-thaw and salt crystallization.

Based on the results achieved on the treated artificial stone, the proper consolidants and method of application were selected and their effectiveness was tested on historical samples collected from Corvins' Castle - Deserted Tower, Hunedoara. CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp were applied by brushing without affecting the colour parameters of samples. The metallic derivatives of CHAp showed the best consolidation efficiency as can be concluded from the studies performed.

I. Theoretical part

1. Introduction

Cultural goods that belong to cultural heritage have an inestimable value because they are indicators of the technical, cultural, social, economic and spiritual evolution of humanity, being the main heritage we have from our ancestors and it's our duty to keep it in good condition and assumed, without affecting the original character of the period in which they were built and to pass it on to future generations in their authentic state.

Conservation and restoration of cultural heritage is a challenging area, often difficult to address due to the many particularities and needs. Despite the growing number of researches on cultural heritage, most of the available products and commonly used and methodologies have been borrowed from other areas and are often adapted to specific and essential conservation requirements, such as efficacy, compatibility and sustainability.

Restoration designates treatment procedures which are intended to restore cultural goods to a known or assumed state, often by adding materials.

Conservation represents the main concern of current researches which sums up the entire activity of designing and application of the most appropriate methods for protecting cultural heritage objects against the action of harmful factors from nature or from damage caused by humans.

The conservation of cultural heritage objects includes the following stages: examination, documentation, treatment and preventive care. Stabilization represents the treatment procedures that are designed to maintain the integrity of cultural goods to minimize the damage.

The consolidant is a product that, applied on a degraded or fragile surface, improves the mechanical strength of cultural goods to minimize damage, in order to prolong its life without changing its colour and appearance. The consolidant also needs to meet various essential conservation criteria: efficacy, reversibility, compatibility, durability.

Mineral-inorganic stone materials, due to their hydrophilic properties, are damaged by acid attack (caused by rain and moisture), cyclic crystallization of soluble salts, light and unprofessional human interventions [3]. Therefore, it is necessary to develop (micro- and nano-) materials compatible with natural and artificial stone [4] for their use in the restoration / conservation of cultural heritage objects.

In the last decades, a special attention has been paid to the protection of objects belonging to the cultural heritage in order to identify the most appropriate methods of applying materials and to study the effectiveness of consolidation treatments.

Hydroxyapatite is one of the most intensively studied materials due to its special properties and its multiple applications in various fields. In this paper, the obtaining materials based hydroxyapatite for applications in the field of conservation and restoration of cultural heritage objects was followed. Hydroxyapatite and calcium phosphates were initially proposed as a new class of materials for consolidation and protection of carbonated stones (marble, limestone) [5-7] and subsequently these materials were studied for the preservation of additional substrates, including sandstone, sulphate stones, concrete, murals and paper [8].

Taking into account the importance of conservation and restoration of cultural heritage, it may be outlined the need to synthesize and characterize innovative materials from the apatite class which can be applied to model samples in order to test the effectiveness of the consolidating agent.

PhD studies considered the synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatites substituted with various metallic ions. The efficacy of the carbonated hydroxyapatite-based consolidating agent was tested on model stone samples. The obtained materials can show potential applications in the field of conservation and restoration of objects of cultural and historical value.

In conclusion, this PhD represents an actual research topic of significant importance, both nationally and internationally. Deepening this research topic can generate new innovative and technical solutions, which respect the principles of restoration imposed by current regulations.

1.1. Aim and objectives of the PhD thesis

The **aim** of the PhD thesis entitled "Innovative materials and techniques used in conservation and restoration of heritage objects" consisted in the synthesis and characterization of innovative materials as carbonated hydroxyapatites substituted with various metallic ions by the nanoemulsion technique, with performance properties and then the use of these agents with testing their consolidation efficiency for stones.

The thesis also aimed to obtain artificial stones with similar composition to those of historical samples, to treat them by various methods with different types of synthetized carbonated hydroxyapatite and to study their effectiveness as consolidating agent on model stone samples; finally a case study on samples taken from the Deserted Tower - Corvins' Castle will be achieved.

The general objective of the thesis was the development of new inorganic consolidants, their performance testing on model stone samples and later the use of these materials in the practice of conservation and restoration of cultural heritage.

The main **specific objectives** of this thesis were:

- The analysis of the destruction types possible for the surfaces of cultural heritage objects caused by internal and external factors.
- A literature study of the materials types used in the practice of conservation and restoration of cultural heritage, as well as the main analytical techniques of investigation.
- Synthesis of carbonated hydroxyapatite (CHAp) and carbonated hydroxyapatite modified with different metallic ions (Me-CHAp, where Me = Ag, Sr, Ba, Zn, and K) by nanoemulsion method.
- Characterization of CHAp and Me-CHAp by analytical investigation methods specific to conservation/restoration materials: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), thermogravimetric analysis (TGA / DTG).
- Preparation of the artificial stone samples, with similar composition as historical samples.
- Treating the artificial stone samples with different types of synthetized carbonated hydroxyapatite by applying the consolidating agent (concentration of 0.1 g/l, 0.25 g/l, and 0.5 g/l) by 3 methods: immersion, brushing and spraying.
- The investigation of these products before and after treatment, through various characterization techniques, in order to study the effectiveness of the consolidating agent on stones: colorimetric tests, water absorption test, humidity tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts crystallization test, compressive strength test, sulphates content test, porosity, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optical microscopy and SEM.
- Case study including: a short history of Corvins' Castle and Deserted Tower, choosing the consolidant type and applying method, treating by brushing the samples collected from the Deserted Tower - Corvins' Castle, Hunedoara and the investigation of these products before and after treatment in order to study the effectiveness of the innovative materials on historical samples.
- General and original conclusions, own contributions, research perspectives, as well as dissemination of results through the publication of articles and participation in national and international conferences.

1.2. Structure of PhD thesis

The PhD thesis entitled "Innovative materials and techniques used in conservation and restoration of heritage objects" is structured in 9 chapters, as following:

Chapter 1 contains a brief introduction of the general aspects related to the conservation and restoration of cultural heritage. Also, the general and specific objectives, as well as the structure of the PhD thesis, are presented in this chapter.

The types of surfaces destruction of cultural heritage objects caused by internal and external factors are described in **Chapter 2**. The main factors are: atmospheric oxygen, air pollutants, light, temperature and humidity and other factors.

Chapter 3 presents the literature data regarding the types of materials used in the practice of conservation and restoration of cultural heritage, synthesis methods, as well as the main analytical investigation techniques.

Chapter 4 contains the original contributions related to the synthesis of materials based on carbonated hydroxyapatite and carbonated hydroxyapatite substituted with different metallic ions (Me-CHAp, where Me = Ag, Sr, Ba, Zn, and K) by the nanoemulsion method that have several advantages: it is a simple and relatively low cost procedure, the reaction takes place at a low temperature, uses reagents readily soluble in water, the pH can be adjusted to maintain the basicity of the reaction medium.

Chapter 5 describes the main techniques used to investigate the carbonate hydroxyapatite materials and the model samples treated with different types of CHAp.

The carbonated hydroxyapatite and carbonated hydroxyapatite substituted with different metallic ions obtained by nanoemulsion were characterized in **Chapter 6** by different analytical specific to conservation / restoration materials: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), thermogravimetric analysis (TGA / DTG).

Chapter 7 includes: the obtaining of model stone samples, treating the artificial stones with different types of synthesized carbonated hydroxyapatite by applying the consolidating agent using 3 methods: immersion, brushing, spraying at three different concentrations: 0.1 g/l, 0.25 g/l, and 0.5 g/l, as well as the characterization of the treated artificial stones, in order to test the effectiveness of the consolidating agent on the model samples. The artificial stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite were characterized by the following techniques: colorimetric tests, water absorption test, humidity tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts

crystallization test, compressive strength test, sulphates content test, porosity, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optical microscopy and SEM.

Also this chapter presents a case study structured in 3 parts as following: a brief history of Corvins' Castle and the Deserted Tower, choosing the type of consolidant and treatment method, and investigating the historical samples. In this case study, the research focused on the application and efficiency testing of carbonate hydroxyapatite consolidants applied by brushing on samples from the Deserted Tower – Corvins' Castle, Hunedoara. The samples from Corvin's Castle - Deserted Tower (DT-control) and those treated with different types of carbonated hydroxyapatite were investigated by the following techniques: FTIR, colorimetric tests, water absorption test, sulphates content, thermogravimetric analysis, EDS elemental analysis, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WDXRF), SEM, surface roughness determination, carbonation test and peeling test.

Chapter 8 of the PhD thesis presents the general conclusions, own contributions, the research perspectives resulting from the experimental part, as well as the list of main ISI and non-ISI articles, published book chapters, participations to national and international conferences, OSIM patent applications, and the awards, medals, distinctions obtained through the selection process.

At the end of the PhD thesis, in **Chapter 9,** are included the bibliographic references that were consulted during the elaboration of the thesis.

3.1.6. Carbonated hydroxyapatite

Carbonated hydroxyapatite is a versatile material due to its chemical stability and crystallinity. The chemical formula of CHAp is $Ca_{10}(PO_4)_{6x}(CO_3)_x(OH)_2$ [169], the cell consisting of three units: phosphorus, carbonate, and calcium. Depending on the carbonate ion substitution mode, CHAp can be classified into three types:

- CO_3^{2-} is changed with the OH^- ion in the structure of CHAp and it is assigned a A-type substitution;
- when CO_3^{2-} ions are replaced by PO_4^{3-} a B-type carbonate substitution is given;
- the case when the carbonate substitution is AB-type, both PO_4^{3-} and OH^- ions are replaced [170].

The planar structure of CO_3^{2-} and the weaker bond between Ca^{2+} and CO_3^{2-}, compared with the bond between Ca^{2+} with PO_4^{3-} presents changes in apatite characteristics, decreases the axial length a, and increases the axial length c [171], mechanical strength improves and the solubility of apatite changes.

Figure 2 presents the crystallographic structure of carbonated hydroxyapatite A, B and AB-type. AB-type CHAp is the most stable structure compared to A- and B-types [179].

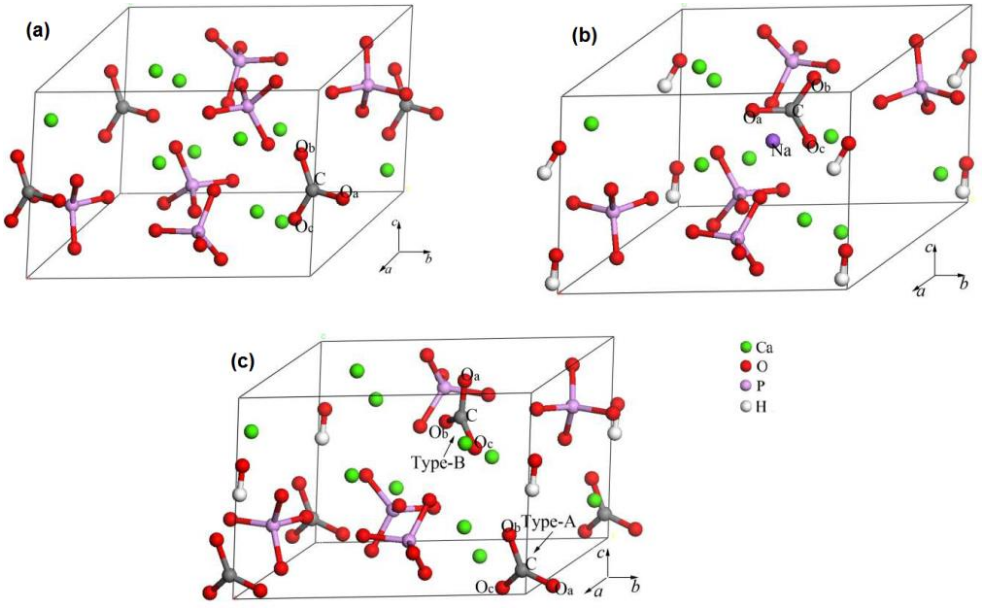


Figure 2: The crystallographic structure of carbonated hydroxyapatite (a) type A, (b) type B, and (c) type AB [179]

II. Experimental part

4. Synthesis of materials from the carbonated hydroxyapatite class

Selecting the proper method to synthetize CHAp plays an important role in obtaining the materials that can be used in the conservation and restoration of cultural heritage objects. Further, the synthesis method of carbonated hydroxyapatite and CHAp substituted with different metallic ions by the nanoemulsion technique is described, in order to obtain materials with high-performance properties, which can be used as reinforcing agents for stone-based materials.

4.1. Carbonated hydroxyapatite synthesis (CHAp)

Carbonated hydroxyapatite was obtained by nanoemulsion method adapted from Zhou et al [124]. Unlike other methods of synthesis of HAp, carbonated hydroxyapatite obtaining by the nanoemulsion method could have several advantages: it is a simple and relatively low cost procedure, the reaction takes place at a low temperature, uses reagents readily soluble in water, the pH may be adjusted to maintain the basicity of the reaction medium. The synthesis process for CHAp obtaining by nanoemulsion method is illustrated in Figure 3.

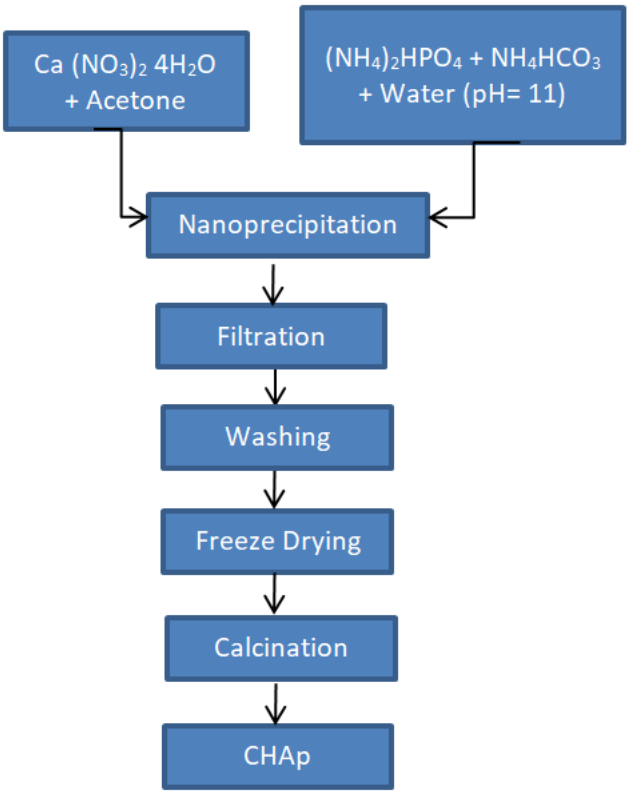


Figure 3: The synthesis process for CHAp obtaining

Figure 5 shows the images of CHAp synthesized in the laboratory before and after calcination.

Figure 5: (a) CHAp before calcination; (b) CHAp after calcination

4.2. Carbonated hydroxyapatite synthesis modified with different metallic ions

One of the methods of improving the mechanical properties of the carbonated hydroxyapatite is represented by its doping with small amounts of ion concentrations (1-5%), which significantly influences the properties of the final product. In addition, substitution with metallic ions also influences the solubility and thermal stability of CHAp, not only the mechanical ones. The synthesis process for CHAp and carbonated hydroxyapatite modified with different metallic ions Me - CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) obtaining is illustrated in Figure 6.

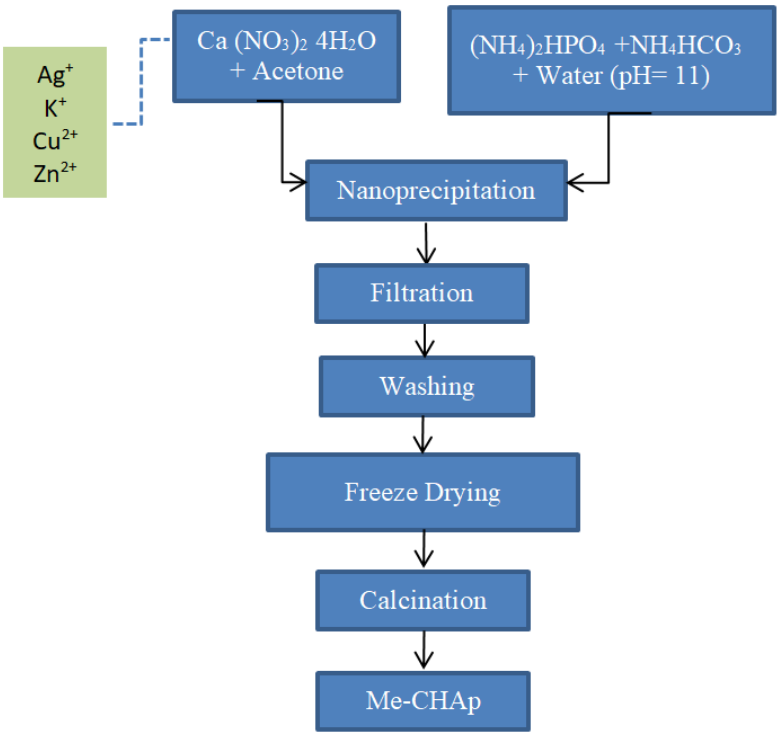


Figure 6: The synthesis process for CHAp and Me - CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) obtaining

Figure 7 shows the images of Ag-CHAp samples synthesized in the laboratory before and after calcination.

Figure 7: (a) Ag-CHAp before calcination; (b) Ag-CHAp after calcination

5. Experimental techniques of investigation

The structure, size and morphology of materials based on carbonated hydroxyapatite synthesized by the nanoemulsion method obtained in this PhD thesis were investigated by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

5.1. Investigation techniques of the materials from the carbonated hydroxyapatite class

5.1.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

Fourier transform infrared spectroscopy is a non-destructive investigation technique. The experimental results obtained by FT-IR allow: the identification of organic or inorganic compounds; identification of functional groups; determination of the molecular composition of the surface; determination of molecular orientation. Fourier transform infrared spectroscopy was performed with single-bounce diamond-attenuated total reflectance (ATR) using a Vertex 80 spectrometer (Bruker Optik GMBH, Germany), equipped with DRIFT accessory in the range of 4000 - 400 cm^{-1}.

5.1.3. X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction is the main characterization method used to study the crystal structure of materials. XRD is a non-destructive method of analysis that provides quantitative information on the crystal structure, composition, size of crystallites or their shape, etc. X-ray diffraction (XRD) spectrum was recorded with a Rigaku Ultima IV diffractometer (Rigaku, Tokyo, Japan) using a Cu Kα radiation (λ = 1.54 Å). In this experiment the accelerating voltage of the generator radiation was set at 45 kV and the emission current at 200 mA. The diffractogram was performed through the scanning range 2θ = 5º - 90º, at a scan rate of 4º/min.

5.1.4. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)

By means of scanning electron microscopy (SEM) the materials can be characterized at the micro and nanometric scale. This technique provides information on the morphology and elemental composition of the powders. The Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM–EDS) was achieved using a SU-70 (Hitachi, Japan) microscope that can be used for micro- and nanomaterials qualitative and quantitative analysis and for determining the composition of a sample surface.

5.2. Methods for characterizing model samples treated with carbonated hydroxyapatite

Artificial stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite are characterized by the following techniques: colorimetric tests, water absorption test, moisture tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts crystallization test, porosity, compressive strength test, sulphate content determination test, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optic microscopy and SEM.

5.2.1. Colorimetric tests

Chromatic parameters of the treated artificial stones with different types of carbonated hydroxyapatite with have been recorded with a Konica Minolta CR-410 colorimeter (Japan). After calibration of the apparatus, three determinations were made for both the control and samples treated with each type of CHAp and their average was made.

Colour modifications between untreated and untreated samples were expressed following the CIE L*a*b* systems and the total colour differences ΔE^*_x was calculated using the following Equation (1) [224, 225]:

$$\Delta E^*_x = (\Delta L_x^{*2} + \Delta a_x^{*2} + \Delta b_x^{*2})^{1/2} \quad (1)$$

where: ΔL_x^* is the difference in lightness of the treated stones, in comparison to the control values:

$$\Delta L^*_x = |L_x^* \text{treated stone} - L_x^* \text{control}| \quad (2)$$

Δa_x^* is the chromatic deviation of the a coordinate (red and green colour) of the treated stones, in comparison to the control values:

$$\Delta a^*_x = |a_x^* \text{treated stone} - a_x^* \text{control}| \quad (3)$$

and Δb_x^* is chromatic deviation of the b coordinate (yellow and blue colour) of the treated stones, in comparison to the control values:

$$\Delta b^*_x = |b_x{}^* \text{treated stone} - b_x{}^* \text{control}| \quad (4)$$

5.2.2. Water absorption test

Water absorption measurement is a simple method, useful in the laboratory to characterize porous building materials, to assess the deterioration degree and to monitor the effectiveness of conservation treatments. Total water absorption represents the amount of water absorbed by the material by immersion in distilled water, at room temperature and pressure, expressed as a percentage of the dry mass of the sample.

The water absorption tests were performed by the method of total immersion in water and were performed for the control and artificial stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite, according to STAS 6200 / 12-73. For the water absorption test, the samples were dried in an oven la 40 °C for 8 hours and then cooled and weighed (W_1). After that, the specimens were immersed in distillate water at room temperature for 24 hours and weighed (W_2). Water absorption was calculated with Equation (5) and expressed as percentage:

$$\text{Water absoption} = [(W_2 - W_1)/W_1] * 100, (\%) \quad (5)$$

5.2.6. Freeze–thaw aging test

Freeze-thaw artificial test is used to check the resistance of the material to frost. The determination of the behaviour in the freeze-thaw test was made during 20 cycles and was performed according to STAS 6200/15 83.

The samples were first dried in an oven at 105 ± 5 °C for 1 hour up to the constant mass (m_1), immersed in distilled water for 15 minutes at room temperature and weighed again (m_2). The samples were frozen for 3 hours at a temperature of -18 ± 5 °C then thawed in distilled water for 1 hour, finalizing one freeze-thaw cycle. After the last cycle, the specimens were re-examined and weighed (m_3), noting any detachments, exfoliations, cracks, etc. The lost weight during the freeze–thaw process is expressed as gelivity coefficient (μ_g**)** calculated using Equation (9):

$$\% \mu_g = (m_2 - m_3/m_1) * 100 \quad (9)$$

where:

m_1- the initial mass of the sample, after drying at 105 °C, in grams;

m_2 - mass of sample saturated with water, determined before the first freeze–thaw cycle, in grams;

m_3 - the final mass of weathered sample, after the last cycle, in grams.

5.2.7. Salts crystallization test

The salts crystallization test was performed according to the procedure adapted after [227]. The samples were first dried in a hot air oven at 60 °C until constant mass and weighed ($m_{initial}$). Two salt solutions: sodium chloride (NaCl) and sodium sulphate decahydrate ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) of 5%, 12 %, 25 % concentration were prepare and used for this test. The stone samples were immersed in each solution and keep for 2 weeks (14 cycles) at room temperature, taking pictures daily in order to monitor the salts crystallization. After 2 weeks, the samples were dried at 60 °C for 24 hours (m_{final}). The dry weight loss (DWL) during the process was calculated based on the initial mass of the sample and the resulted mass after the weathering cycles of the samples, according to Equation (10):

$$DWL\ (\%) = \frac{m_{final} - m_{initial}}{m_{initial}} * 100 \qquad (10)$$

5.2.8. Porosity

For porosity determination, the nitrogen adsorption/desorption isotherms were recorded at 77 K in the relative pressure range p/p_o = 0.005 – 1.0 using NOVA2200e Gas Sorption Analyser (Quantachrome). Data processing was performed using NovaWin version 11.03 software with a measuring error of the instrument of ± 5%. Prior to adsorption measurements, the samples were degassed for 4 h at 300 °C under vacuum. The specific surface area was determined by the standard Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation, and pore size distribution and volume were obtained by applying the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) model.

5.2.9. Compressive strength test

Mechanical strength was determined, according to ASTM C805, using a Silver Schmidt Proceq test hammer, type L, with 0.735 Nm impact energy. The strength range of the Silver Schmidt test hammer is from 10–100 N/mm^2. Ten measurements at a minimum spacing of 25 mm between each two testing points and a minimum edge distance of 25 mm have been recorded for control and each artificial stone sample. The hammer was positioned at 90° downward, and the rebound number value is calculated as the average of the readings within this test location, in order to find a relationship between surface hardness and compressive strength with an acceptable error. The compressive strength was calculated using the Equation (11) and is measured in MPa:

$$\text{Compressive strenght} = 2{,}77 * e^{(0{,}048XQ)} \qquad (11)$$

where: 2,77- constant of the apparatus;

Q - rebound number.

6. Investigation of materials from the carbonated hydroxyapatite class

6.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)

In order to compare the synthesized carbonated hydroxyapatites, commercial HAp (Acros Organics) was used. The main functional groups in this case were: carbonate, hydroxyl, and phosphate groups, identified in the FT-IR spectrum.

Figure 11 shows the FT-IR spectra for commercial HAp, and synthesized CHAp and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) samples.

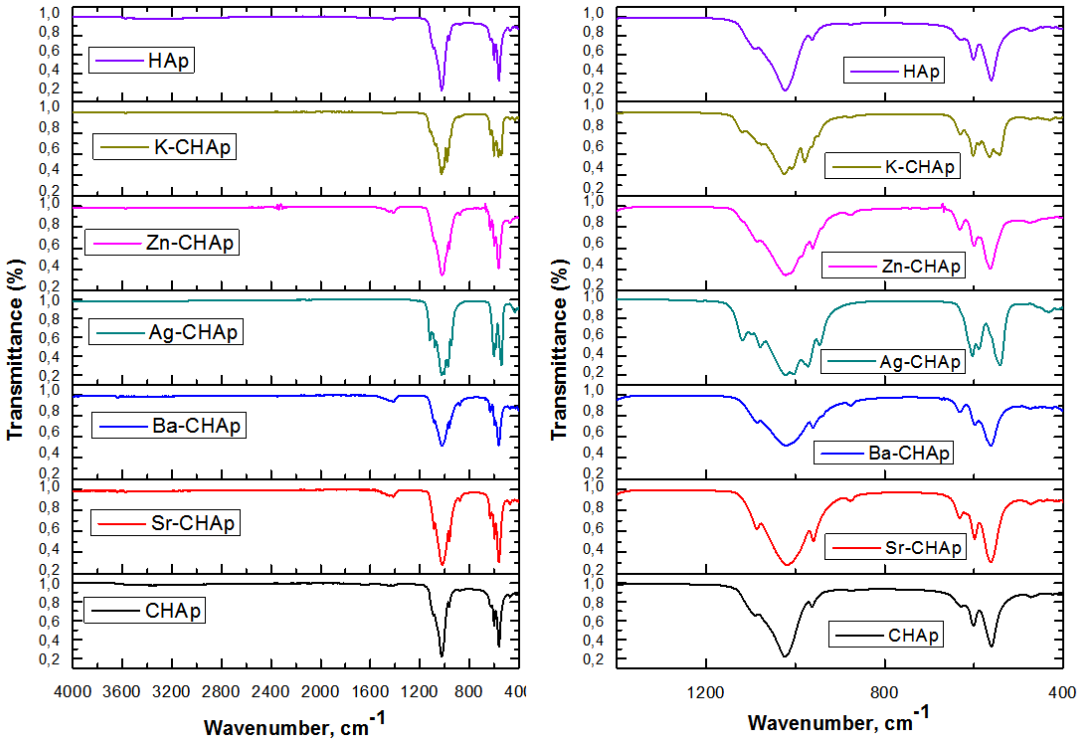


Figure 11: FT-IR spectra for commercial HAp, CHAp and Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K)

The characteristic bands of carbonated hydroxyapatite and its metallic derivatives are in accordance with the literature data [141]. The substitution mode of the carbonate group as type A, B and AB can be identified by FTIR spectroscopy, the corresponding band at 602 cm^{-1} can be assigned to the υ4 vibration of the phosphate group [231]. The B type carbonated apatite presents bands at about 1415 and 1450 cm^{-1} that can be attributed to CO_3^{2-} stretching vibrations, and in the case of AB type hydroxyapatite an additional band is observed at 1515 cm^{-1}. The 1550 cm^{-1} band is characteristic for both B and A type apatite [181].

The FTIR spectra recorded for carbonated hydroxyapatites obtained by the nanoemulsion method (figure 11) highlighted the presence of the following characteristic absorption bands: at 590–610 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} for PO_3^{4-}, the band at 870 cm^{-1} is assigned for CO_3^{2-} which replaces the phosphate positions in the hydroxyapatite network and at 1467–1412 cm^{-1} for CO_3^{2-}, while the main vibration bands characteristic of phosphate groups for commercial HAp were observed at 470 cm^{-1}, 562 cm^{-1} and 600 cm^{-1}.

The FTIR spectra confirmed that AB type CHAp and carbonated hydroxyapatites substituted with different metallic ions were obtained by the used method.

6.3. X-ray diffraction (XRD)

Figure 14 shows the XRD diffractograms for the CHAp and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) synthesized samples.

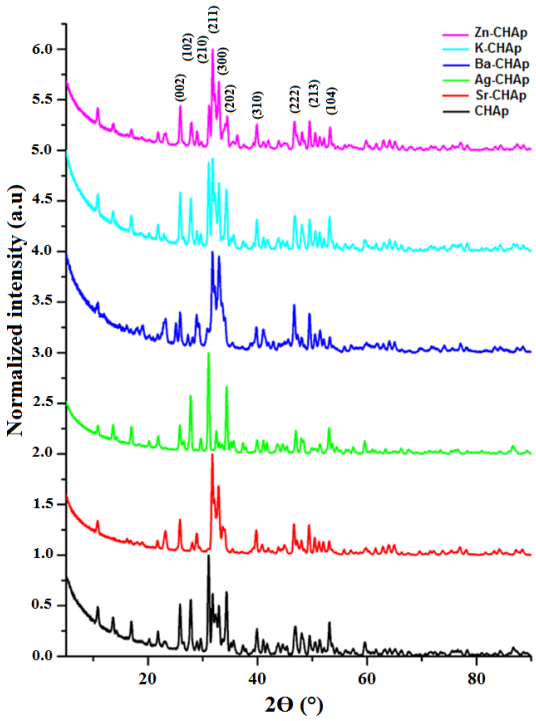


Figure 14: XRD difractograms for CHAp and Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) samples

From the XRD diffractograms (figure 14) it can be seen that there are no structural differences between the pure CHAp and the Me-CHAp samples (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K). In conclusion, the introduction of substituent ions into the carbonated hydroxyapatite system does not produce changes in its structure. The peaks corresponding to Ag+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+} and K^{+} ions due

to the low concentration in which they were introduced (5 molar %) into the carbonated hydroxyapatite structure of does not highlighted in these diffractograms.

Table 3 summarizes the results of the phase purity and the average crystallite sizes calculated for the most intense peak of CHAp (0 0 2) for all the investigated samples by XRD and Scherrer Equation (14):

$$L = (K * \lambda)/(\beta * cos\theta) \quad (14)$$

L - crystallite size;

K - Scherrer constant (0.9);

λ - X-ray wavelength (1.54 Å);

β - peak width at half maximum intensity (in radians), from the apparatus programme;

θ - Bragg angle, from the apparatus programme.

Table 3: XRD characterization of pure and substituted CHAp with different metallic ions

Sample	2θ (°)	2θ (rad)	β (°)	β (rad)	L (Å)	L (nm)
Commercial HAp	25,81	0,4505	0,186	0,003246	426,99	42,70
CHAp	25.80	0,4503	0,3460	0,006039	229,50	22,95
Ag-CHAp	26,41	0,4609	0,4273	0,007458	185,84	18,58
Sr-CHAp	25,78	0,4499	0,3349	0,005845	237,14	23,71
Ba-CHAp	25,84	0,4510	0,3350	0,005847	237,14	23,71
K-CHAp	25,82	0,4506	0,3454	0,006028	229,50	22,95
Zn-CHAp	25,84	0,4510	0,3271	0,005709	242,77	24,27

It could be observed that all the samples based on CHAp and Me-CHAp, which were prepared by the nanoemulsion method, correspond to the JCPDS reference (09-432) standard for synthetic carbonated hydroxyapatite. Table 3 shows that all samples of carbonated hydroxyapatite and its metallic derivatives have a much smaller crystallite size compared to commercial hydroxyapatite. The lowest value for the Ag-CHAp sample was recorded, with a crystallite size of 18.58 nm. A possible explanation could be that these changes that occur due to the reduction in the crystallite size and increase in the lattice disorder, are attributed to the metallic substitution in the HAp lattice [234].

The a and c unit cell parameters of all samples are presented in Table 4 for synthesized carbonated hydroxyapatite and CHAp substituted with different metallic ions.

Table 4: The lattice parameters a and c for synthesized carbonated hydroxyapatites

Sample	a (Å)	c (Å)	c/a ratio	Ionic radius (Å)
CHAp	9,431(8)	6,891(14)	0,7307	0,99
Ag-CHAp	9,26(9)	6,9(3)	0,7451	1,26
Sr-CHAp	9,4191(5)	6,8800(4)	0,7304	1,12
Ba-CHAp	9,421	6.885	0,7308	1,35
K-CHAp	9,4321	6,9	0,7315	1,38
Zn-CHAp	9,40	6,8437	0,7281	0,74

The a and c lattice parameters increased with increasing ionic radium of metallic ions, as can be seen from Table 4. The substitution of Ca (0.99 Å) with Zn (0.74 Å), Sr (1.12 Å), Ag (1.26 Å), Ba (1.35 Å), and K (1.38 Å) in CHAp lattice could be a cause of increasing of a and c lattice parameters. Changes in cell parameters may assume that all the metals substituted for calcium in the CHAp lattice corresponded with an increase in lattice parameters, except for Zn (0.74 Å), which has a smaller ionic radius than Ca. According to the results in Table 4, all Me-CHAp samples have lower crystallinity than pure hydroxyapatite. The substitution of strontium and silver, indicating an increase in the lattice parameters, which can be attributed to the higher ionic radius of Sr (1.12 Å) and Ag (1.26 Å), as compared to Ca^{2+} [235]. Moreover, the inclusion of the metals with a larger ionic radius compared to Ca^{2+} in the structure of hydroxyapatite, determined the expansion of the lattice parameters mainly along the c axis, and a possible reason could be the increase of cell volume [155, 236].

6.4. Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)

Figure 15 shows the SEM images for synthesized CHAp and it can be seen that the powder has a tendency to agglomerate. The shape and sizes of the nanoparticles were.

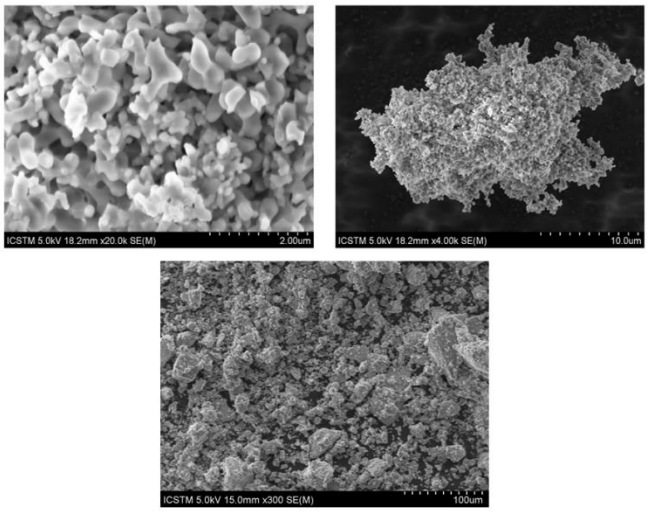


Figure 15: SEM images for synthesized CHAp

Figure 16 shows the EDS spectrum of carbonated hydroxyapatite synthesized by the nanoemulsion method.

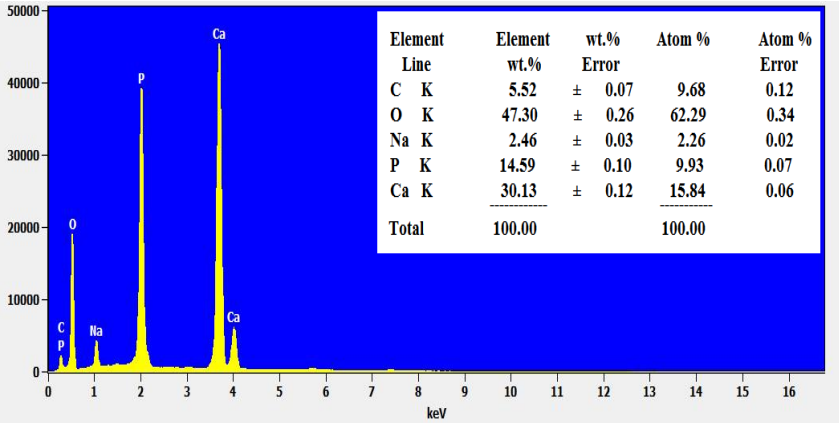


Figure 16: EDS results for synthesized CHAp

The EDS spectrum of synthesized CHAp confirms the presence of hydroxyapatite components (calcium (Ca), phosphorus (P) and oxygen (O)), as can be seen from Figure 16.

7. Type of investigated surface: artificial stone prepared in the laboratory and objects without heritage value

7.1. Obtaining artificial stones

The cube-shaped artificial stones of 40 × 40 × 40 mm were obtained in the laboratory, Figures 22-23.

Figure 22: Artificial stones before drying

Figure 23: Artificial stones after drying

7.2. Treatment of artificial stones with carbonated hydroxyapatite

The artificial stones prepared in the laboratory were treated with CHAp and substituted carbonated hydroxyapatite: Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp and K –CHAp.

Three solutions of three different concentrations were prepared: 0.1 g/l; 0.25 g/l and 0.5 g/l, of each type of CHAp and Me-CHAp synthesized in laboratory, which were ultrasounded for 60 minutes at a temperature of 40 °C. After that, the artificial stones are treated with each CHAp solution by 3 different methods: immersion (I), brushing (P) and spraying (S). The immersion method consists in suspending the samples in the solutions prepared by CHAp for 20 minutes. Both the brushing and spraying procedures consist of applying carbonated hydroxyapatite solutions 3 times on each face of the sample. Artificial stones treated with various hydroxyapatite-based consolidating agents were dried and characterized.

The influence of the following parameters on the model samples was studied: the type of carbonated hydroxyapatite, the concentration of CHAp and Me-CHAp and the method of application of the consolidating agent.

7.3. Characterization of treated artificial stones

Artificial stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite were characterized by the following techniques: colorimetric tests, water absorption test, humidity tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts crystallization test, compressive strength test, sulphates content determination test, porosity, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optical microscopy and SEM.

7.3.1. Colorimetric tests

Colorimetric testing is a non-destructive investigation technique that provides important information about the variation of chromatic parameters before and after the application of consolidation treatment. Colour measurements were performed to assess the aesthetic compatibility of the consolidating substances with the tested substrates.

Figures 24 - 26 show the results obtained for colorimetric tests for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) at different concentrations.

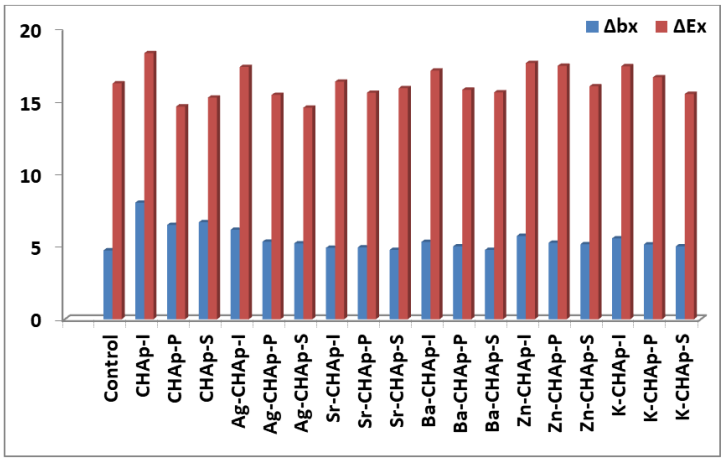


Figure 24: Colorimetric tests for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) solutions at 0.1 g/l concentration

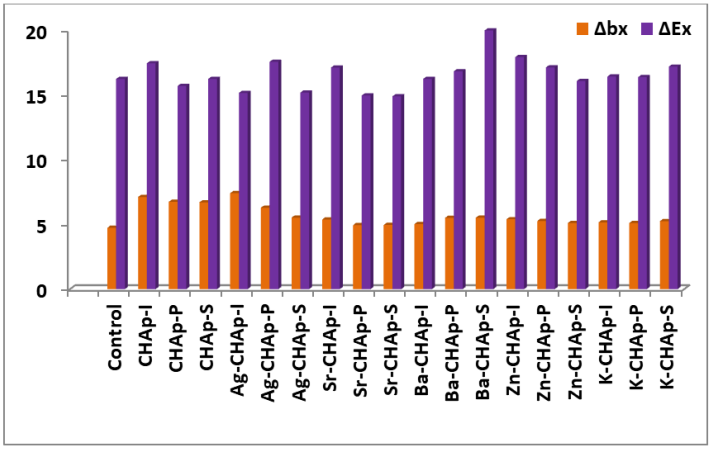


Figure 25: Colorimetric tests for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) solutions at 0.25 g/l concentration

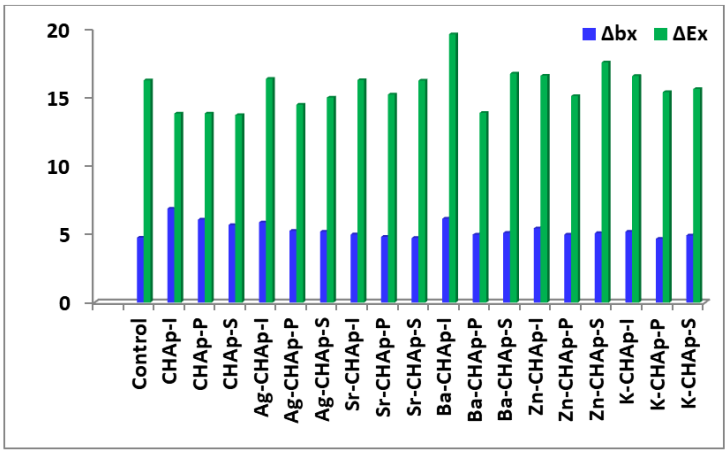


Figure 26: Colorimetric tests for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) solutions at 0.5 g/l concentration

In conclusion, as can be seen from figures 24-26, all stones treated with the carbonated hydroxyapatite and with its metallic derivatives at different concentrations, and which were applied by 3 methods, do not influence the colour of the samples, because the total colour difference compared to the control (ΔE^*_x), showed small values in the range of 3 - 5, which is in accordance with the compatibility indicators available in the literature [254-256].

In the case of the chromatic deviation of the b * coordinates, the best results were obtained for Sr-CHAp-P sample, which at all 3 concentrations used regardless of the application method shows values of Δb^*_x = 0.21; 0,2 and 0,06 at a concentration of 0.1 g / l, 0.25 g / l and 0.5 g / l respectively.

7.3.2. Water absorption test

The results on the water absorption capacity for treated samples with different types of carbonated hydroxyapatite at different concentrations by three methods are shown in Figure 27.

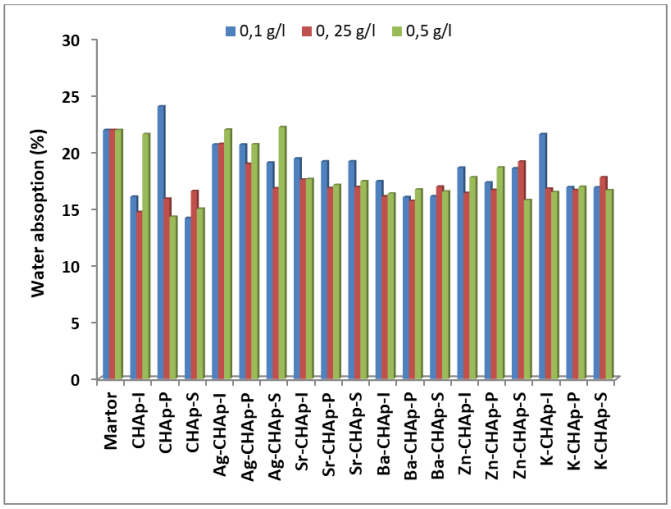


Figure 27: Water absorption test for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) at different concentrations

The results obtained from the water absorption test indicate that, compared to the control sample that presents an absorption of 21.92%, all stone samples treated with solutions of different concentrations of CHAp and Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp, K -CHAp has lower water absorption, except for the CHAp-P sample of 0.1 g/l concentration (absorption 24.01 %), which demonstrates the effectiveness of the CHAp- consolidating agent.

The low water absorption capacity results in higher values of mechanical properties which demonstrates a greater durability of stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite and leads to reduced vulnerability to the action of freeze-thaw cycles and crystallization of salts.

7.3.6. Freeze–thaw aging test

The results obtained in the freeze-thaw test for the control and the model samples treated with different types of carbonated hydroxyapatite are presented in table 8.

Table 8: Freeze-thaw test for stones treated with CHAp and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) by brushing at 0.25 g / l concentration

Sample/ Nr. of cycles	**1 cycle**	**15 cycles**	**20 cycles**
Control			
CHAp-P			
Ag-CHAp-P			
Sr-CHAp-P			

Ba-CHAp-P			
Zn-CHAp-P			
K-CHAp-P			

Figure 34 shows the gelivity coefficient for the control and for the stones treated with solutions of CHAp and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K) of different concentrations by 3 methods: immersion, brushing, spraying.

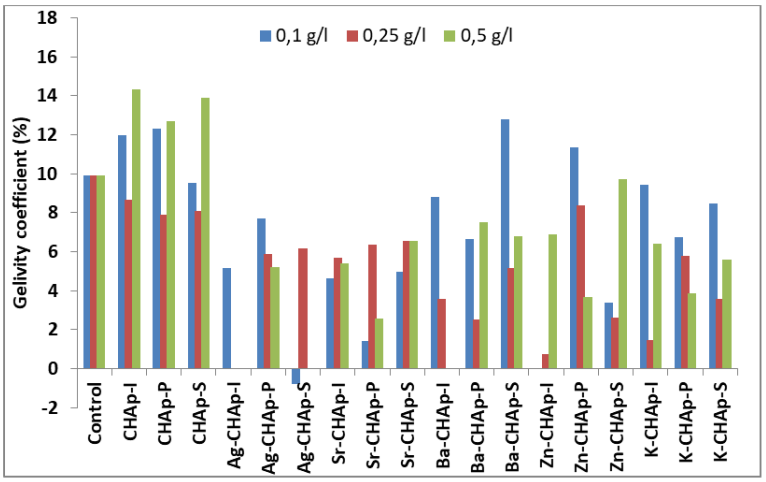


Figure 34: Gelivity coefficient for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) at different concentrations

As can be seen from Figure 34, for control and CHAp and Me-CHAp treated stones, the higher the value of the gelivity coefficient, the higher the rate of degradation and, in conclusion, the consolidating agent shows a lower protection capacity.

The best result was obtained for the Sr-CHAp-P sample at a concentration of 0.1 g/l with μ_g=1.43%, which demonstrates that brushing as application method is effective and the consolidant has a high protective capacity.

For the samples that were treated by spraying, the best results were obtained in the case of Sr-CHAp-S at a concentration of 0.5 g/l with a gelivity value of 2.59%.

7.3.7. Salts crystallization test

Tables 11-14 show the results of the salts crystallization tests for control and stones treated with CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp by brushing, at 0.25 g/l concentration.

The physical degradation processes of the stones are related to the salts crystallization. Crystallization is often accompanied by the increase in volume, which generates internal stresses and can be accompanied by chromatic changes, dislocations, cracks, detachments and disaggregation of the material.

Considering the visual aspect of the samples treated with various carbonated hydroxyapatites by brushing at 0.25 g / l concentration, in correlation with the values of loss mass after the salts crystallization test, the following conclusions can be drawn:

- No modifications of structure were observed when the salt crystallization tests were performed on stone samples using 5% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ and 5% NaCl;

- Salts crystallization tests showed that using the same 12% salt concentration, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ presents high aggressive behaviour on stones, because it causes a reduction in the cohesion of porous materials, compared to NaCl;

- The samples treated with different types of carbonated hydroxyapatite in the presence of 12% $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ salt concentration after the last cycle of the test, the following can be observed: the sample treated with CHAp shows material dislocation and has the greatest weight loss, this being of -13.3138 g; the sample with Ag-CHAp presented the highest resistance to salt crystallization; and small cracks are observed at the sample with Sr-CHAp;

- In the case of treating the samples with both $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ and NaCl of 25% concentration it can be noticed that most of the stones disintegrated.

Table 1: Salts crystallization test for control

Control	**First cycle**	**Last cycle**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,4010
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,2022
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-11,6156
5 % NaCl			-2,1385
12 % NaCl			-2,3197
25 % NaCl			7,4982

Table 2: Salts crystallization test for 0.25 g/l CHAp treated samples

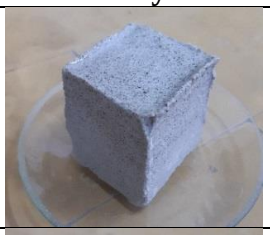
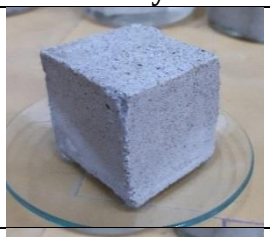
CHAp	**First cycle**	**Last cycle**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,3968
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-13,3138
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-1,7769
5 % NaCl			-2,3852
12% NaCl			-0,9684
25 % NaCl			5,1219

Table 3: Salts crystallization test for 0.25 g/l Ag-CHAp treated samples

Ag-CHAp	**First cycle**	**Last cycle**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-0,1492
12% $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,1975
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-4,7490
5 % NaCl			-2,9875
12 % NaCl			0,8087
25 % NaCl			8,5427

Table 4: Salts crystallization test for 0.25 g/l Sr-CHAp treated samples

Sr-CHAp	**First cycle**	**Last cycle**	DWL
5 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,1253
12 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			0,9155
25 % $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$			-7,0639
5 % NaCl			-1,2835
12% NaCl			-0,5172
25 % NaCl			15,2424

7.3.8. Compressive strength test

The mechanical properties measurement of the untreated and treated samples with each of the 6 type of carbonated hydroxyapatite obtained in the laboratory, which by immersion, brushing and spraying were applied at different concentrations were achieved by testing the compressive strength and the results are shown in Figure 35.

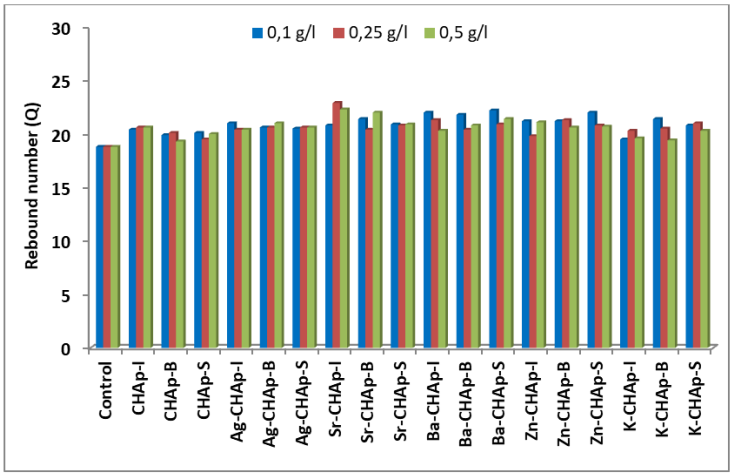


Figure 35: Mechanical strength for control and treated stones with CHAp and Me-CHAp (Me = Sr, Ag, Ba, Zn, K) at different concentrations

As can be seen from Figure 35, all model samples treated with CHAp and Me-CHAp show higher compressive strength values than the control regardless of the consolidant concentration, the carbonated hydroxyapatite type used and the method of application. These observations are in correlation with the number of increased rebound number (Figure 36 a), demonstrating the effectiveness of the consolidating agent.

The results obtained for the compressive strength versus rebound index relationship for control and samples treated with CHAp and Me-CHAp (Me = Ag, Sr, Ba, Zn, K), at different solution concentrations, are shown in Figure 36 a.

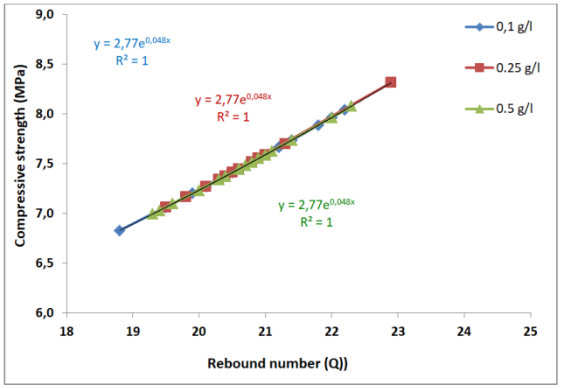


Figure 36 a: The compressive strength versus rebound index relationship for control and samples treated with CHAp and Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) exponential graphical representation

Exponential relationship between average rebound number and compressive strength was established using the least square method. The exponential model was found to be the better one with a regression coefficient of 1, obtained for all types and consolidant concentrations, which indicates the acceptability of the exponential model for predicting compressive strength of model stones, Figure 36 a.

7.3.10. Porosity

Porosity and pore size distribution are very important factors that control the absorption and transport of fluids in a stone material. The results obtained for the control and the stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite, in terms of pore diameter, surface area and pore volume are shown in Figures 37 and 38. The porosity of the stones is given by the presence of pores, but also cracks / micro-cracks.

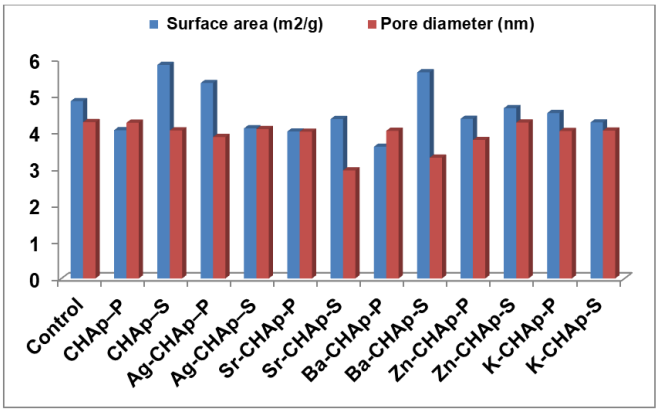


Figure 37: Surface area and pore diameter parameters for control and samples treated with CHAp and Me-CHAp at 0.25 g/l concentration by brushing and spraying

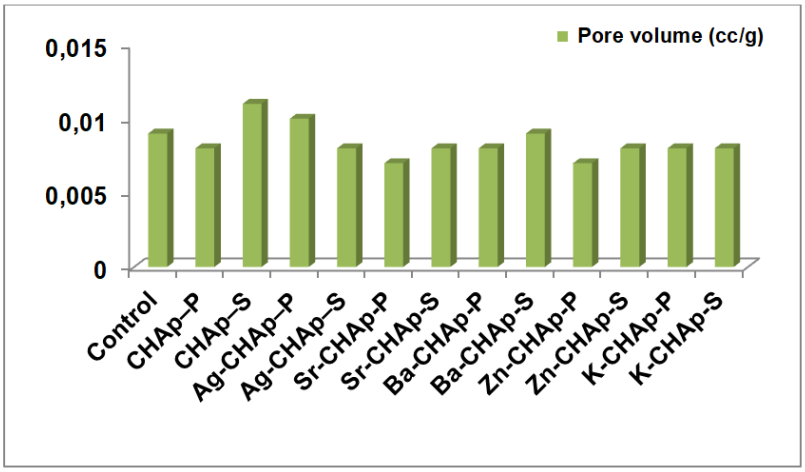


Figure 38: Pore volume for control and samples treated with CHAp and Me-CHAp at 0.25 g/l concentration by brushing and spraying

The results obtained show that the samples treated with CHAp and Me-CHAp at the concentration of 0.25 g/l by brushing and spraying show quite low specific surface area values (<6 m^2/g), as can be seen in Figure 37.

As can be seen in Figure 38, the pore volume is similar for control and for stones treated with CHAp and Me-CHAp at a concentration of 0.25 g/l by brushing and spraying and is in the range of 0.007 to 0.01 cc/g. The specific surface area and pore diameter, as can be seen from Figure 37, are different and depend on the type of consolidating agent used and on the application procedure used. For the model samples treated by spraying, CHAp presents the largest specific surface area of 5.841 m^2/g, followed by Ba-CHAp with a value of 5.638 m^2/g, and the highest specific surface area of 5.345 m^2/g was recorded for the samples treated with Ag-CHAp by brushing.

Regarding the pore diameter, the lowest values were recorded for the samples applied by spraying; the lowest value was for Sr-CHAp with 2.955 nm, followed by Ba-CHAp with 3.303 nm. In conclusion, the homogeneity of the applied layer to the stone surface is important and is influenced by the treatment procedure used.

7.5. Case Study

7.5.1. Short history of Corvins' Castle and Deserted Tower

Figure 44: Corvins' Castle [279]

Corvins' Castle, also known as Hunyadi Castle, is located in the south-western part of Transylvania, in the centre of Hunedoara County, Romania, in the south-western part of the city and is one of the largest and grandest buildings in Eastern Europe (Figure 44). From a geographical point of view, the Corvins' Castle is located on the last eastern ramifications of the Poiana Ruscă Mountains, a group belonging to the Western Carpathians [280, 281].

Corvins' Castle (known as Hunyadi Castle) was built in the 15th century on the site of an old stone fortress [279] by John Hunyadi Sigismund, King of Hungary, who transformed it into a military building. Corvins' Castle is characterized by Gothic-Renaissance style and has 8 towers:

- Buzdugan Tower (Painted Tower)
- Neboisa Tower
- The new gate tower
- Capistrano Tower (Cupbearer's Tower)
- Drum Tower
- The old gate tower
- The White Tower
- The Deserted tower.

The Capistrano Tower, the Deserted Tower, the Drum Tower and the Buzdugan Tower are circular towers and were built after 1440. The Old Gate Tower and the New Gate Tower are towers with a rectangular geometry, being located in the northwest and southeast of Corvins' Castle. The Neboisa Tower, which in Serbian means "Do not be afraid", was built in the fifteenth century,

consisting of 5 levels of defence, and the White Tower, with a semi-circular shape, was built in the seventeenth century with 3 levels of defence [282].

The Deserted Tower, known as Lilly Tower, Figure 45, has two levels of defence and a diameter of 6 m. Similar to the Capistrano tower, the first level comprises well-kept shooting spaces, and the floor is provided with fuel holes, the current aspect being due to the interventions during last restoration of the 20th century.

The assembly, regarding the structure, presents a buildings conglomerate with different volumes and heights, but without corresponding structural links between them. Between the 14th and 18th centuries, the walls of the fortification were built in six different historical stages, presenting architectural styles characteristic of that period of time. The natural stone of dolomitic limestone was the basic material used for the fortress and later of the Corvins' Castle. In the first stage of the execution of the fortress in the 14th century, stone blocks from the river were used, positioned directly on the rock. The choice of limestone as a building stone has been admitted by two main reasons: the existence of limestone quarries nearby, and because these limestones are the most used rocks in fortification constructions [284].

Figure 45: Deserted Tower

During the operation, the crude stone used for this castle should been as clean as possible, strong, compact, and adherent to the mortar. From the 16th century, brick have been used for building the Corvins' Castle [279], and after 1960, cement has been used for some restoration procedures at this tower. Physical-mechanical researches achieved to determine the durability of rocks depending on climate and exploitation time show that in the case of compact limestones, the first signs of their degradation appear up to 150 years, and total degradation occurs up to 450 years. Compared to these presented limit values, in the case of the Hunedoara ensemble, there is a much

longer exploitation life, of 555 years, for some constructions, compared to the supposed beginnings of the fortress, established in the specialized literature around the 14th century. Obtaining such an extended duration could be achieved only by creating and complying with favourable conditions for the timely operation of buildings made against adverse weather conditions (rainwater, frost, thaw, wind, etc.), as the technical expertise shows. Thus, the choice of good quality materials, the works carried out correctly by medieval craftsmen and architects and the care enjoyed by the Corvins' castle for long periods extended the life of the historical monument.

In order to preserve and restore the architectural ensemble, of great historical value, Corvins' Castle, it is necessary to carry out a complex archaeometric study on the materials used in these towers, their degradation and techniques for building this monument [39, 238, 285].

7.5.2. Choice of consolidant type and treatment method

Following the results obtained on the artificial samples, 3 consolidants based on carbonated hydroxyapatite (CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp) were selected and applied by brushing on the historical samples taken from the Deserted Tower, Corvins' Castle.

The samples collected from Corvins' Castel - Deserted Tower treated with CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp is shown in Figure 46.

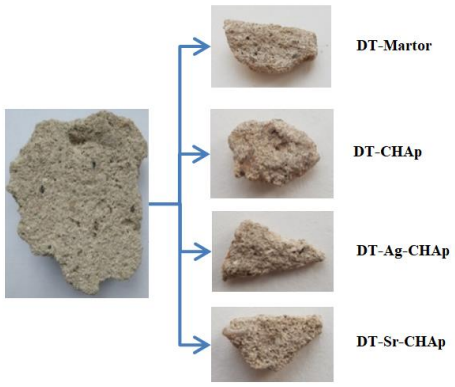


Figure 46: Samples from Corvins' Castel - Deserted Tower treated with CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp

7.5.3. Investigation of the Deserted Tower samples

The samples from Corvins' Castle - Deserted Tower (DT-control) and those treated with different types of carbonated hydroxyapatite were investigated by the following techniques: FT-IR, colorimetric tests, water absorption test, sulphates content, thermogravimetric analysis, analysis elementary EDS, WDXRF, SEM, surface roughness determination, carbonation test and peeling test.

7.5.3.1. Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR)

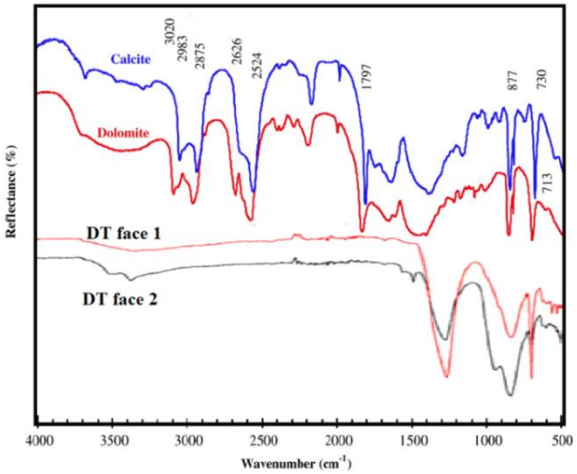


Figure 47: FT-IR diagrams for Deserted Tower in comparison with calcite and dolomite

The molecular structure for the samples collected from the Deserted Tower was determined, using Infrared spectroscopy as this non-destructive method has been frequently used for mineral identification, such as: quartz, clay, and feldspar. The IR spectrum was performed in the range 4000 - 400 cm^{-1} to identify the characteristic bands of these compounds. In this case, the FT-IR analysis confirms the main functional groups: carbonate, hydroxyl and phosphates. Calcite and dolomite, as the main components from the tower stones, have specific bands in the samples collected from the Deserted Tower, especially at 877 cm^{-1} and 730 cm^{-1}, as it is presented in Figure 47.

7.5.3.2. Colorimetric test

Figure 48 shows the colour difference between the chromatic parameters of the samples from the Deserted Tower treated and control.

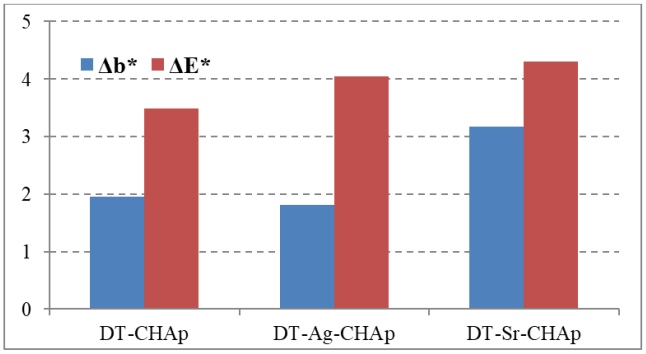


Figure 48: Variation of the chromatic parameters of treated artificial stone samples from the Deserted Tower

From a chromatic point of view, a decisive step in the evaluation of conservation treatments is the limit of the parameter ΔE*, which was selected to distinguish between acceptable and unacceptable treatments. In general, only if ΔE*<5, the consolidant is used in the field of conservation [195].

As can be seen from Figure 48, after the treatment with CHAp consolidants for all three historical samples, have a lower value for the total colour difference (ΔE*), less than 5.

The values obtained in the case of the chromatic deviation of the b* coordinates for the samples from the Deserted Tower treated with carbonated hydroxyapatite, showed that the consolidation products have Δb * <3, which represent the proper value for a stable colour of the surface [225].

In conclusion, the consolidating product based on carbonated hydroxyapatite used to treat the DT sample does not significantly affect the stone colour parameters after treatment and and presents an average risk of incompatibility.

7.5.3.3. Water absorption test

Table 22 shows the results obtained in the water absorption test for samples from the Deserted Tower and those treated with different types of carbonated hydroxyapatite.

Table 22: Water absorption test for untreated DT and treated with different types of carbonated hydroxyapatite samples

Sample	Water absorption, %
DT	13.4304
DT-CHAp	16.0617
DT-Ag-CHAp	13.7955
DT-Sr-CHAp	12.5797

Table 22 shows that the Deserted Tower sample treated with strontium-substituted carbonate hydroxyapatite by brushing has lower water absorption than the control, which demonstrates that the treatment with consolidants makes the historical samples more compact and less permeable to the water.

7.5.3.6. Geological characterization

The mineralogical-petrographic study for the samples collected from this historical monument was performed on thin sections with the help of a polarized microscope. Corvins' Castle

is located in the Carpathian Paleozoic crystalline dolomites and on a simplified geological map there are other types of metamorphic rocks such as: mica schists, quartzite, gneiss and graphitic schists [288, 289].

From mineralogical point of view, the composition of the Deserted Tower contains plagioclase feldspar, dolomite, quartz, muscovite, biotite, apatite, epidote, clinozoisite, micas, similar to the literature results [290, 291]. Figure 50 shows a small piece from the Deserted Tower that partially highlighted the composition.

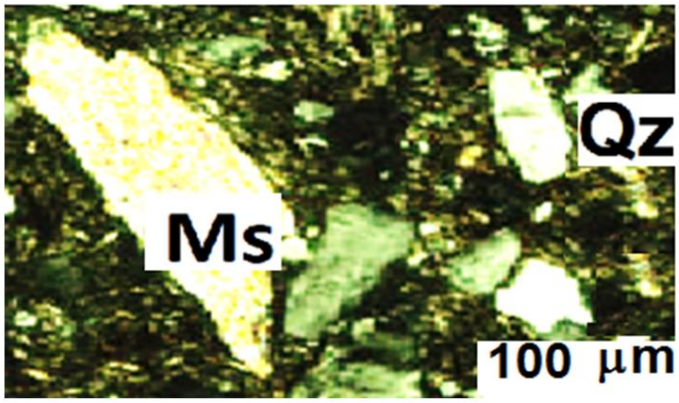


Figure 50: The polarizing microscopy image of the sample collected from Deserted Tower

From mineralogical point of view, the composition of the samples from this historical monument (Deserted Tower) was demonstrated using WDXRF and EDS investigation techniques, and the obtained results are presented in table 24 and figure 51.

Table 24: The WDXRF results for untreated and treated with CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp Deserted Tower samples

Component	DT	DT+CHAp	DT+Ag-CHAp	DT+Sr-CHAp
Results (wt %)				
Na_2O	3,724	1,7682	1,9661	-
MgO	9,3872	7,9097	7,4038	7,7009
Al_2O_3	6,617	5,5471	6,3187	4,945
SiO_2	26,1669	21,2177	21,9194	16,1732
P_2O_5	0,7986	0,1504	0,3241	0,5373

SO_3	8,898	11,7943	0,9783	1,7084
Cl	0,4298	0,3983	1,1004	0,7842
K_2O	1,9875	1,6287	2,2576	1,9142
CaO	37,2245	44,0349	51,365	61,0121
Fe_2O_3	3,517	2,2969	4,3919	3,3747
Rb_2O	-	0,0462	-	-
SrO	-	-	-	0,061
ZrO_2	0,032	0,1669	0,0677	0,0485
Ag_2O	-	-	1.1904	-
ZnO	0,0326	-	-	-
Nb_2O_5	-	-	-	0,0392
N.A.	0,0904	0,1288	0,0887	-

As can be seen from Table 24, in the case of samples taken from the Deserted Tower, both the control (DT) and the samples treated with carbonated hydroxyapatite show predominant amounts of the following oxides CaO, SiO_2, MgO, Al_2O_3, and in terms of the component SO_3, DT and DT+CHAp have 8.898% and 11.7943%, respectively, and in the samples DT+Ag-CHAp and DT+Sr-CHAp low percentages are found. The oxides of Fe_2O_3, Na_2O, K_2O are in small quantities and the minor phases consist of P_2O_5, Cl, ZrO_2.

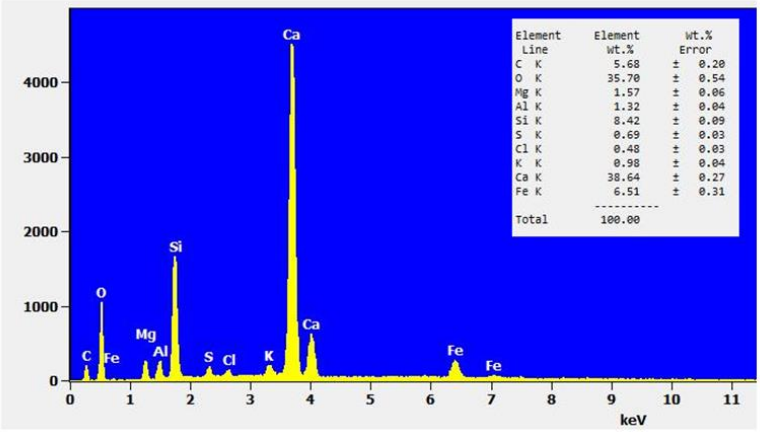


Figure 51: EDS spectrum for DT sample

8. General conclusions, original contributions, research perspectives and list of papers published

8.1. General conclusions

✓ The selection of HAp as a potential material for the protection and consolidation of carbonate stones was based on its low solubility and slow dissolution rate, crystal structure and network parameters similar to calcite, being strongly bonded to calcareous substrates, a disadvantage of commercial consolidants.

✓ Lately, nanomaterials have been applied in the restoration and maintenance of cultural assets, in order to improve the consolidation and protection treatments of stone objects.

8.2. Original contributions

In the PhD thesis entitled: "Innovative materials and techniques used in the conservation and restoration of heritage objects", the following original contributions were made:

✓ A synthesis of the literature data regarding the types of materials used in the practice of conservation and restoration of cultural heritage objects, as well as the main analytical techniques of investigation.

✓ For synthetize CHAp and Me-CHAp with precise dimensions and morphologies, the nanoemulsion route was selected because it allows the structure control at molecular level, the reaction is performed at low temperature, nanoemulsions are kinetically stable due to small droplet size, it is a simple and relatively low cost procedure, uses reagents readily soluble in water, the pH may be adjusted to maintain the basicity of the reaction medium.

✓ CHAp was obtained by nanoemulsion using as precursors $(NH_4)_2HPO_4$, NH_4HCO_3, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, to a molar ratio Ca^{2+}:PO_4^{3-}: CO_3^{2-}= 1,67. The reaction was achieved at room temperature, the final product being calcinated for 4 hours at 900 °C to ensure a high degree of crystallinity.

✓ By modifying CHAp with metallic ions of 5% molar concentration reported to calcium ions, substituted hydroxyapatites with improved mechanical properties, solubility and thermal stability are obtained.

✓ Five metallic derivatives of carbonated hydroxyapatite, Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp și K-CHAp were prepared.

✓ The obtained CHAp and carbonated hydroxyapatites substituted with different metallic ions were characterized by: Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray

diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, dynamic light scattering, and thermogravimetric analysis.

✓ From the XRD analysis it could be concluded that CHAp and Me-CHAp correspond to the reference standard JCPDS (09-432) for synthetic carbonated hydroxyapatite.

✓ All samples of carbonated hydroxyapatite and its metallic derivatives have a much smaller crystallite size, compared to commercial hydroxyapatite.

✓ The introduction of substituent ions in the carbonated hydroxyapatite system does not produce changes in CHAp structure as can be seen in the XRD diffractograms where similar structures for CHAp and Me-CHAp were observed.

✓ The XRD analysis showed that both CHAp and Me-CHAp (Me= Ag, Sr, Ba, Zn, K) present hexagonal structure with network parameters specific to synthetic carbonated hydroxyapatite.

✓ The EDS spectrum of synthesized CHAp confirmed the presence of the component elements of hydroxyapatite: calcium, phosphorus and oxygen.

✓ Artificial stone samples (from gypsum, sand, and water) were laboratory obtained and treated with different concentrations of CHAp and Me-CHAp: 0.1 g/l, 0.25 g/l, and 0.5 g/l.

✓ The carbonate hydroxyapatite and its metallic derivatives (Ag-CHAp, Sr-CHAp, Ba-CHAp, Zn-CHAp and K-CHAp) were applied as consolidants on artificial stones 3 different methods: immersion, brushing and spraying.

✓ Artificial stones treated with different types of carbonated hydroxyapatite were characterized by the following techniques: colorimetric tests, water absorption test, humidity tests, water drop absorption, capillarity, freeze-thaw test, salts crystallization test, compressive strength test, sulphates content determination test, porosity, thermogravimetric analysis, contact angle, peeling test, optical microscopy and SEM.

✓ From the colorimetric analysis achieved on the stones treated with carbonated hydroxyapatite and its metallic derivatives at different concentrations applied by 3 methods it could be concluded that the consolidants do not influence the colour of the samples, the total colour difference compared to the control (ΔE^*_x) presenting values between 3 and 5.

✓ In order to test the resistance of restoration and conservation materials to the degradation induced by the internal and external factors, specific artificial aging procedures were performed on the stone samples: freeze-thaw test and salt crystallization.

✓ During the freeze-thaw test, the following types of changes could be observed in the case of artificial stones: chromatic alteration, micro-cracks (may occur due to mechanical stress caused by

ice crystallization inside the pores), cracks, efflorescence, loss of cohesion, detachment and disintegration.

✓ The higher the value of the gelivity coefficient for the stones treated with CHAp and Me-CHAp, the higher the degradation rate and, in conclusion, the consolidating agent has a lower protection capacity.

✓ The samples treated with metallic derivatives of CHAp showed a decrease in the gelivity coefficient (μ_g) compared to the control, which determines an increase in frost resistance of artificial stones.

✓ The samples that were treated by brushing showed the lowest values of the gelivity coefficient except CHAp-P and Zn-CHAp-P.

✓ The best results were recorded for samples treated with Sr-CHAp applied by brushing at a concentration of 0.1 g/l with μ_g = 1.43% and at a concentration of 0.5 g/l with a gelivity value of 2. 59%.

✓ The salts crystallization by water evaporation near the surface layer is often accompanied by an increase in volume that generates internal stresses similar to those of frost – thaw test, colour changes, dislocations, cracks, detachments and disintegrations of the material.

✓ The salt crystallization tests showed that, using the same salt concentration of 12%, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ has a high aggressive behaviour in stones compared to NaCl, because it reduces the cohesion of porous materials.

✓ The sample treated with Ag-CHAp showed the highest resistance to salt crystallization and the sample with Sr-CHAp presented small cracks.

✓ The compressive strength was improved compared to control for all the model samples treated with CHAp and Me-CHAp, regardless of the concentration of the consolidant solution, the used CHAp type and the method of application.

✓ The efficiency of the consolidation treatment was influenced by the following factors: the application method of the consolidating agent, the concentration of the solution, the amount of product absorbed, the number of applications, the time interval between the first and last application, the type of stone on which the treatment is applied, the environmental conditions before, during and after treatment.

✓ A short history of the Corvins' Castle and the Deserted Tower, Hunedoara was made during the case study.

✓ Following the results obtained on the artificial samples, 3 consolidants based on carbonated hydroxyapatite (CHAp, Ag-CHAp and Sr-CHAp) were selected and applied by brushing on the historical samples taken from the Deserted Tower, Corvins' Castle.

✓ The samples from Corvins' Castle - Deserted Tower (DT-control) and those treated with different types of carbonated hydroxyapatite were investigated by the following techniques: FTIR, colorimetric tests, water absorption test, sulphates content, thermogravimetric analysis, EDS analysis elemental, WDXRF, SEM, surface roughness determination, carbonation test, and peeling test.

✓ The consolidant based on carbonated hydroxyapatite used for treating the DT sample does not significantly affect the colour parameters of the stone after treatment and presents a medium risk of incompatibility.

✓ The materials based on Ag-CHAp and Sr-CHAp showed the best consolidation efficiency as can be concluded from the studies performed on both artificial stones and historical samples taken from the Deserted Tower, Corvins' Castle, treated with CHAp and its metallic derivatives.

8.3. Research perspectives

➢ One of the research perspectives consists in the synthesis of carbonated hydroxyapatites substituted with other metallic ions (for example Mg^{2+}), their characterization, and application of the consolidating agent on model samples, their investigation and study of consolidant efficiency.

➢ The second perspective consists in the synthesis and characterization of double substituted hydroxyapatites (Sr-Zn-CHAp, Mg-Zn-CHAp, Mg-Sr-CHAp, Mg-Ba-CHAp), the treatment of model samples with double substituted hydroxyapatites and the study the effectiveness as consolidating agent on the model samples.

8.4. List of papers published in the field of PhD thesis

ISI articles in the domain of PhD thesis

1. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, M. E. David, M. Ghiurea, G. Vasilievici, R.M. Stirbescu, I. D. Dulama, Double substituted carbonated hydroxyapatite for stone consolidation, J. Sci. Arts, 2020, 3 (52), accepted for publication.

2. M. E. David, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, **L. Iancu**, E. R. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, Materials 2020, 13, 2064; doi:10.3390/ma13092064.

3. R.M. Ion, **L. Iancu**, G. Vasilievici, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G.-I. Radu, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama, Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples, Coatings 2019, 9, 231; doi:10.3390/coatings904023.

4. R.M. Ion, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, C. Radulescu, M.L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, Archaeometric studies of mural paints from Matia Loggia (Corvins' Castle), Romanian Reports in Physics, 71, 804, 2019.

Non-ISI articles in the domain of PhD thesis

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conferenceon Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, December 4-6, 2019.

2. R.-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R.M Grigorescu, Investigations of the new gate tower Corvins'Castle, IOP Conferences Series: Materials Science and Engineerig 572 (2019) 012088, doi:10.1088/1757-899X/572/1/012088.

3. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, in e-book abstract ed. E. Badea, A. Bernath, "The Cultural Object from Investigation to Restoration", Oscar Print Publishing House, Bucuresti, 2019, ISBN 978-973-668-503-3.

4. R.M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, I. Minca, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A. Bucurica, M. L. Ion, R. M. Stirbescu, M. E. Grigore, Diagnosis Methods applied to heraldic signs from ancient monuments, Journal of Architecture Urbanism and Heritage, JAUH, vol. 2, pp. 35-40, 2018.

5. R.M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Tincu, G. Vasilievici, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, C. Radulescu, M. L. Ion, Arhaeometric investigations on ceramic materials from Hunedoara – The Court Area, Journal of Science and Arts, 2(43), pp. 471-480, 2018.

6. R.M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A. Gheboianu, M.L. Ion, Arhaeometric Concepts and Methods of Intervention on Historical Monument Buildings. The Case of the Corvins' Castle, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 374 012073, DOI: 10.1088/1757-899X/374/1/012073, 2018.

Participation at international conferences in the domain of PhD thesis

1. R-M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. Radulescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M. L. Ion, A. I. Gheboianu, Archaeometric studies and conservation solutions for Corvins'castle circular towers, IMEKO TC-4 International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage, Florence, Italy, December 4-6, 2019.

2. **L. Iancu**, R-M Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M.E. David, R. E. Andrei, G.I. Radu, M.I, Filipescu, R.I. Suica-Bunghez, C. A. Nicolae, R.Somoghi, B. Trica, S. Teodorescu, Surface consolidation of model stone samples with carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, București, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

3. I. Marina, R.-M. Ion, M. E. David, **L. Iancu**, R. M.Grigorescu, Investigation of chromatic parameters of some samples from Constanta Casino, Simpozion International Prioritatile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabila, PRIOCHEM - editia XV, București, 30 Octombrie - 01 Noiembrie 2019.

4. R-M Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, International Conference emerging technology and innovation for the conservation of cultural heritage, ETICCH 2019, 11-13 septembrie, Sibiu, Romania.

5. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu, Thermal/spectral analysis of archaeological objects, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019), 27-30August 2019, Roma, Italia.

6. R-M Ion, G Vasilievici, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, A.I. Bucurica, A. I. Gheboianu,Thermal and multi-analytical investigations of the towers from Corvins' Castle, Hunedoara, Romania, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC5) and 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis (Medicta2019) 27-30 August 2019 Roma, Italia.

7. R. M. Ion, S. Tincu, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, C. R., G. Vasilievici, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.-M. Stirbescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, Investigations of the Corvins'Castle towers – an Artistic, Architectural and Technological Achievement of the 15th – 17th Centuries, EUROINVENT, Iași, Romania, 16-18 May 2019.

8. **L. Iancu**, R. M. Ion, R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, M. E.Grigore, R. E. Andrei, M. Filipescu, G. Vasilievici, G. Radu, Effectiveness of carbonated hydroxyapatite and their derivatives on stony materials, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

9. R. E. Andrei, R. M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, G. Radu, M. Filipescu, M. E. Grigore, Investigation of chromatic parameters of the stone samples treated with hydroxyapatite derivatives, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

10. I. G. Radu, R.-M. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, M. E. Grigore, A. Sorescu, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, M. Udrea, Freezing-Thaw Test For Pretreated Hydroxyapatite Brick Modlels, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, 8-11 mai, 2019, Targoviște.

11. **L. Iancu**, R.M. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, M. Grigore, A. Sorescu1, R. Andrei, G. Radu, M. Filipescu, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Stone consolidation with carbonated hydroxyapatite, 11th International Conference on Materials Science & Engineering, Bramat, 13-16 martie, 2019.

12. R.M. Ion, **L. Iancu**, D. Turcanu-Carutiu, V. Schroder, S. Tincu, C. Roman, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, Traditional building materials and modern restoration products identified at the painted Matia-fresco Loggia, Corvins' Castle, Romania, EGU, Aprilie 2018, Viena.

13. R.M. Ion, **L. Iancu**, S. Teodorescu, I.D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Bucurica, A.Gheboianu, M.L. Ion, Investigation and consolidation studies of different historical Romanian buildings, EMRS Spring Meeting 2018 Symposium CC Cultural Heritage, 18-21.06.2018, Strasbourg, Franța.

14. R. M. Ion, D. Carutiu-Turcanu, S. Tincu, N. Ion, I. A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, M. L. Ion, **L. Iancu**, R. M. Grigorescu, X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from mural paints, 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, IBWAP 2018 10-13 Iulie 2018, Constanța.

15. R.-M. Ion*, S. Tincu, **L. Iancu**, R. Grigorescu, S. Teodorescu, D.-I. Dulama, A.-I. Bucurica, A.-I. Gheboianu, R.-M. Stirbescu, C. Radulescu, Nanotechnologies and nanomaterials: applications at Corvins' Castle, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

16. **L. Iancu***, R. Ion, R. Grigorescu, P. Ghioca, A. Sorescu, M. Grigore, S. Teodorescu, D. Dulama, I. Gheboianu, R. Stirbescu, Nanoemulsion synthesis and characterization of carbonated hydroxyapatite, Simpozion International Priorităţile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM, ediţia a XIV–a, 10 – 12 Octombrie, 2018, Bucureşti.

OSIM patent applications in the domain of PhD thesis

1. Cerere de brevet A 2020-00300/29.05.2020, R. M. Ion, **L. Iancu**, R.M. Grigorescu, M.E. David, N. Ion, Compoziţie de hidroxiapatită carbonatată co-substituită cu stronţiu şi zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu.

9. Selective bibliography

3. Pinto, A.F. and J.D. Rodrigues, *Stone consolidation: the role of treatment procedures.* Journal of Cultural heritage, 2008. **9**(1): p. 38-53.
4. Cultrone, G., E. Sebastian, and M.O. Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes.* Cement and Concrete research, 2005. **35**(12): p. 2278-2289.
5. Sassoni, E., S. Naidu, and G.W. Scherer, *The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones.* Journal of Cultural Heritage, 2011. **12**(4): p. 346-355.
6. Sassoni, E., et al., *Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: comparison with a TEOS-based consolidant.* Journal of Cultural Heritage, 2013. **14**(3): p. e103-e108.
7. Sassoni, E. and E. Franzoni, *Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behaviour towards thermal weathering.* Proceedings of Built Heritage–Monitoring Conservation Management, Milan, Italy, 2013: p. 1287-95.
8. Ion, R.-M., et al., *Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles.* Applied Surface Science, 2013. **285**: p. 27-32.
39. Baglioni, P. and R. Giorgi, *Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage.* Soft Matter, 2006. **2**(4): p. 293-303.
124. Zhou, W., et al., *Synthesis of carbonated hydroxyapatite nanospheres through nanoemulsion.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008. **19**(1): p. 103-110.
141. Ahmed, Y., S. El-Sheikh, and Z. Zaki, *Changes in hydroxyapatite powder properties via heat treatment.* Bulletin of Materials Science, 2015. **38**(7): p. 1807-1819.
155. Terra, J., et al., *The structure of strontium-doped hydroxyapatite: an experimental and theoretical study.* Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(3): p. 568-577.
169. Cahyanto, A., et al., *Fabrication of bone cement that fully transforms to carbonate apatite.* Dental materials journal, 2015: p. 2014-328.
170. Khan, A.S. and A.A. Chaudhry, *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*. 2019: Woodhead Publishing.
171. Wopenka, B. and J.D. Pasteris, *A mineralogical perspective on the apatite in bone.* Materials Science and Engineering: C, 2005. **25**(2): p. 131-143.
179. Ren, F.Z., Y. Leng, and X. Lu. *Ab Initio Simulations on the Carbonated Apatite Structure*. in *Key Engineering Materials*. 2013. Trans Tech Publ.
181. Ślósarczyk, A., Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiewicz, *FTIR and XRD evaluation of carbonated hydroxyapatite powders synthesized by wet methods.* Journal of Molecular Structure, 2005. **744**: p. 657-661.
195. Sassoni, E., G. Graziani, and E. Franzoni, *An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate.* Construction and Building Materials, 2016. **102**: p. 918-930.
224. Sandu, I., I. Sandu, and I. Sandu, *Colorimetry in Art, Ed.* Corson, Iasi, 2002.
225. Schanda, J., *Colorimetry: understanding the CIE system*. 2007: John Wiley & Sons.
227. Murat, Ü., *Determination of the Resistance of Midyat Building Stones to Salt Crystallization.* Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi, 2018. **8**(1/2): p. 1-8.
231. Rey, C., et al., *The carbonate environment in bone mineral: a resolution-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study.* Calcified tissue international, 1989. **45**(3): p. 157-164.

234. Koutsopoulos, S., *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods.* Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials, 2002. **62**(4): p. 600-612.
235. Bianchi, M., et al., *Strontium doped calcium phosphate coatings on poly (etheretherketone)(PEEK) by pulsed electron deposition.* Surface and Coatings Technology, 2017. **319**: p. 191-199.
236. Panda, R., et al., *FTIR, XRD, SEM and solid state NMR investigations of carbonate-containing hydroxyapatite nano-particles synthesized by hydroxide-gel technique.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003. **64**(2): p. 193-199.
238. Ion, R.-M., et al., *Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples.* Coatings, 2019. **9**(4): p. 231.
254. Benavente, D., et al., *Influence of surface roughness on color changes in building stones.* Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur, 2003. **28**(5): p. 343-351.
255. Rodrigues, J.D. and A. Grossi, *Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions.* Journal of Cultural Heritage, 2007. **8**(1): p. 32-43.
256. Grossi, C.M., et al., *Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning.* Color Research & Application: Endorsed by Inter-Society Color Council, The Colour Group (Great Britain), Canadian Society for Color, Color Science Association of Japan, Dutch Society for the Study of Color, The Swedish Colour Centre Foundation, Colour Society of Australia, Centre Français de la Couleur, 2007. **32**(4): p. 320-331.
279. Ion, R., et al. *Arhaeometric Concepts and Methods of Intervention on Historical Monument Buildings. The Case of the Corvins' Castle*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. IOP Publishing.
280. Velescu, O., *Castelul de la Hunedoara.* Bucharest: Meridiane, 1968: p. 7-8.
281. Lupescu, R., *Vajdahunyad vára a Hunydiak korában, (Cetatea de la Hunedoara în timpul Hunedorenilor).* 2007.
282. Roman, C.C. and S. Tincu, *Observaţii pe marginea Complexului Ecleziastic de la Hunedoara-CASTELUL CORVINILOR.* TERRA SEBVS. ACTA MVSEI SABESIENSIS, 2009. **1**: p. 153-178.
284. Ion, R.-M., et al., *Arhaeometric investigations on ceramic materials from Hunedoara-the court area.* Journal of Science and Arts, 2018. **18**(2): p. 471-480.
285. Ion, R., et al. *Investigations of the new gate tower from Corvins' Castle*. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.
288. Codarcea, A., et al., *Geological map of Romania 1: 200,000, Deva sheet.* Geol. Inst., Bucharest, 1967.
289. DANCIU, C., et al., *CHARACTERIZATION AND CLASSIFICATION OF ANDESITES OF CRISCIOR AND ALBINI FROM SOUTHERN APUSENI MOUNTAINS, FOR CAPITALIZATION.* Annals of the University of Petrosani Mining Engineering, 2018. **19**.
290. Balintoni, I., *Geotectonica terenurilor metamorfice din România.* Ed. Carpatica, Cluj-Napoca, 1997. **176**.
291. Balintoni, I. and V. Iancu, *Probleme de metamorfism, litostratigrafie si structura ale cristalinului din masivul Poiana Rusca.* Studii si Cercetari de Geologie, Geofizica si Geografie, seria Geologie, Bucuresti, 1986. **31**: p. 51-67.

Curriculum vitae Europass

Personal Informations

Name / Surname	Iancu Lorena
Address	B-dul Alexandru Obregia, nr.17, bl. M 5, sc. A, et. 6, ap. 54, sector 4, Bucharest
Telephone	0723420386
Fax	0213123493
E-mail	lorena.iancu@icechim.ro, lorenna77ro@yahoo.com
Nationality	Romanian
Birth date	19.11.1977
Gender	F

Professional experience

Period	Sep 2002- present
Occupation or position held	Scientific Research Assistant – 2002, Scientific Researcher – 2004, IIIrd degree Scientific Researcher (2009 - present)
Main activities and responsibilities	- Documentation, laboratory experiments, elaboration of technical-economic documents, preparation of internal reports. - Publishing specialized articles and participating in scientific manifestations. - Experience from nationale/internationale projects: project leader (2 Programs Nucleu), project responsible (1 PN II - Parteneriate Innovative technology and plant for making selective biocompatible membranes with the human blood destined to an extrabodily oxygenating device“ - MEMBIOX), participant in 18 research projects.
Name and address of employer	National Institute of Research and Development in Chemistry and Petrochemistry ICECHIM, Evaluation and conservation of cultural heritage, 202 Spl. Independence, 060021, district 6, Bucharest, Romania, www.icechim.ro.
Type of activity or sector of activity	Research - Carbonated hydroxyapatite (CHA) and CHA substituted with different metallic ions synthesis; - Obtaining nanomaterials for the conservation and restoration of heritage objects; - Study of wood artifacts (obtaining nanoparticles, treatment and characterization of wood samples); - Synthesis and characterization of block-copolymers obtained by anionic polymerization and of polymeric composites made on their basis; - Physico-chemical and component characterization of block-copolymers through: GPC, UV-VIS, IR. - Obtaining semiconductor polymers-polyaniline; - Introduction polar groups (hydroxyl, carboxyl, oxirane ring, maleic) in styrene-diene block-copolymers by polymer analogous reaction; - Sulfonated SEBS block copolymers in solution; - Compounds with high impact strength based on native and recovered polyolefins modified with styrene-diene block-copolymers.

Education and training

Qualification / diploma obtained	High school diploma in 1996
Name and type of educational institution / training provide	Octav Onicescu, Bucharest Specialization Chemistry – Biology.

Qualification / diploma obtained Name and type of educational institution / training provide	Engineer Diploma, 2002 "Politehnica University of Bucharest", Faculty of Industrial Chemistry Technology of Macromolecular Compounds.

Personal skills and competences

Native language: Romanian language

Foreign language known: English

Self-assessment	Understanding				Speaking				Writing	
European level (*)	Listening		Reading		Participation in the conversation		Oral speach		Written expression	
English	B2	Independent user	B2	Independent user	B1	Independent user	B1	Independent user	B2	Independent user

(*)Level of the Common European Framework of Reference for Foreign Languages

Social skills and competences	Punctuality, earnestness, sociable, ambitious, working capacity under stress, meticulousness, perseverance, team spirit.
Organisational skills and competences	Good collaboration with colleagues and superiors, efficient organization of professional activities, attention to details, practical analysis.
Technical skills and competences	Operation of laboratory equipment and apparatus (ultrasonic bath, sand / water bath, optical microscope, oven, polymerization reactor, magnetic stirrers, etc.); skills acquired while working with laboratory equipment.
Computer skills and competences	Microsoft Office: Word, Excel, Power Point, Origin Internet
Research skills and competences	Acquiring knowledge in developing a research project. Research orientation, sense of responsibility. Theoretical and practical competences in the research fields approached within the themes of the research works and in the operation of the equipment.
Other skills and competences	Training program:" Expert in accessing European structural and cohesion funds", in 2011.

Additional informations

PhD Student
"VALAHIA" UNIVERSITY OF TÂRGOVIȘTE IOSUD – Engineering Sciences Doctoral School
Doctoral field: Engineering Sciences - Materials Engineering
„Innovative materials and techniques used in the conservation and restoration of heritage objects" –
PhDSuperviser: prof. Dr. Chim. R.M.Ion.
Hirsch Index Scopus =5; Citations=95; Articles=40; Book chapters=3
Patents=4; Patent applications=7.
National and international conferences=101
Member of professional associations and accredited research groups: Member of the National Chemistry Society.

Scopus profile address: Profile address www.scopus.com: https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=8583167200

Annexes

Annex 1 List of scientific papers - articles, patents, awards, medals, distinctions (selection).

Annex 1 List of scientific papers - articles, patents, awards, medals, distinctions (selection).

List of publications

1. L. Iancu, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, M. E. David, M. Ghiurea, G. Vasilievici, R.M. Stirbescu, I. D. Dulama, Double substituted carbonated hydroxyapatite for stone consolidation, J. Sci. Arts, 2020, 3 (52).
2. M. E. David, R.M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, E. R. Andrei, Nanomaterials Used in Conservation and Restoration of Cultural Heritage: An Up-to-Date Overview, Materials 2020, 13, 2064; doi:10.3390/ma13092064.
3. R.M. Grigorescu, P. Ghioca, L. Iancu, M. E. Grigore, R.M. Ion, C.A. Nicolae, R. Gabor, M.I. Filipescu, M. Rapa, R. D. Trusca, M. Ghiurea, Impact strength elastomer composites based on polystyrene components separated from waste electrical and electronic equipment, Journal of Applied Polymer Science, 137(5), 48329, 2020, https://doi.org/10.1002/app.48329.
4. R.M. Ion, L. Iancu, G. Vasilievici, M. E. Grigore, R. E. Andrei, G.-I. Radu, R. M. Grigorescu, S. Teodorescu, I. A. Bucurica, M.-L. Ion, A. I. Gheboianu, C. Radulescu, I. D. Dulama, Ion-Substituted Carbonated Hydroxyapatite Coatings for Model Stone Samples, Coatings 2019, 9, 231; doi:10.3390/coatings904023.
5. R.M. Ion, S. Tincu, N. Ion, I.A. Bucurica, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R.M. Stirbescu, A.I. Gheboianu, C. Radulescu, M.L. Ion, L. Iancu, R. M. Grigorescu, Archaeometric studies of mural paints from Matia Loggia (Corvins' Castle), Romanian Reports in Physics, 71, 804, 2019.
6. R.-M. Ion, S. Tincu, L. Iancu, R.M Grigorescu, Investigations of the new gate tower Corvins'Castle, IOP Conferences Series: Materials Science and Engineerig 572 (2019) 012088, doi:10.1088/1757-899X/572/1/012088.
7. M.E. Grigore, R.-M. Ion, L. Iancu, R.M. Grigorescu, Tailored porphyrin–gold nanoparticles for biomedical applications, J. Porphyrins Phthalocyanines 2019; 23: 767–780, DOI: 10.1142/S108842461930012X.
8. R-M Ion, S. Tincu, L. Iancu, R. M. Grigorescu, M.E. Grigore, A.I. Gheboianu, S. Teodorescu, Nanomaterials for conservation of ceramic tiles from Corvins'Castle, Hunedoara, in e-book abstract ed. E. Badea, A. Bernath, "The Cultural Object from Investigation to Restoration", Oscar Print Publishing House, Bucuresti, 2019, ISBN 978-973-668-503-3.
9. R.M. Grigorescu, M.E. Grigore, L. Iancu, P.Ghioca, R.M. Ion, Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review on the Identification Methods for Polymeric Materials. Recycling. 4(3):32, 2019.
10. M. E. Grigore, R. M. Grigorescu, L. Iancu, R.M. Ion, C. Zaharia, R. E. Andrei, Methods of synthesis, properties and biomedical applications of polyhydroxyalkanoates: a review (Review), Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition,Vol 30, Issue 9, 13 June 2019, pp. 695-712, https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1605866
11. R.M. Ion, T. Nyokong, N. Nwahara, I.R Suica-Bunghez, L. Iancu, S. Teodorescu, I. D. Dulama, R. M. Stirbescu, A. Gheboianu, R. M. Grigorescu, Wood preservation with gold hydroxyapatite system, Heritage Science, 2018, pp.1-12, https://doi.org/10.1186/s40494-018-0202-5.
12. R. M. Grigorescu, F. Ciuprina, P. Ghioca, M. Ghiurea, L. Iancu, B. Spurcaciu, D. M Panaitescu, "Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface", Journal of Physics and Chemistry of Solids 89, 2016, p. 97–106

Books chapters

1. R.M Ion, R.M. Grigorescu, L. Iancu, P. Ghioca, N. Radu, Polymeric micro and nanosystems for wood artifacts preservation, in Marcelo Ruben Pagnola, New uses of micro and nano materials, Intech 2018.

2. R.M. Ion, A. Nuta, A.A. Sorescu, L. Iancu, Photochemical degradation processes in cultural heritage, in Satyen Saha, Photo-chemistry and photo-physics, Intech 2018.

OSIM patent applications

1. A 2020-00300/29.05.2020 Patent application, R.M. Ion, L. Iancu, R.M. Grigorescu, M.E. David, N. Ion, "Carbonated hydroxyapatite co-substituted with strontium and zinc composition for consolidating heritage objects ".

2. A2020 -0080/17.02.2020 Patent application, R-M Grigorescu, P. N. Ghioca, L. Iancu, R-M Ion, N. Ion, M-E David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. N. Spurcaciu, "Recycling process of non-metallic wastes of printed circuit board and recovered polypropylene as impact strength composites".

1. A 2020-00030/23.01.2020 Patent application, R.M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, L. Iancu, M.–E. David, N. Ion, "Elastomeric films for the degradation of anti-tumor drug wastes in photocatalytic reactors".

2. A 2019-00054/31.01.2019 Patent application, R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, "Antifungal composition for restoration / preservation of wood artifacts, and method of use".

3. A 2018-00319/08.05.2018 Patent application, R.M. Ion, R.M. Grigorescu, L. Iancu, P.N. Ghioca, N. Ion, "Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them".

Patent

1. L. Iancu, B. Spurcaciu, P. Ghioca, E. Stepan, S. Velea, Z. Vuluga, "Process for obtaining styrene-butadiene block copolymers grafted with maleic anhydride", brevet RO nr. 126665, 2014.

Awards, medals, distinctions

1. R. M. Ion, P. N. Ghioca, R. M. Grigorescu, L. Iancu, M. E. David, N. Ion, Elastomeric films for the degradation of anti-tumor drug wastes in photocatalytic reactors, **Gold medal**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

2. P. N. Ghioca, R.-M. Grigorescu, L. Iancu, R. M. Ion, N. Ion, M.-E. David, E. R. Andrei, M. I. Filipescu, B. Norocel, Spurcaciu, Recycling process of non-metallic wastes of printed circuit board and recovered polypropylene as shock-resistant composites, **Gold medal**, **EUROINVENT**, Iasi, Romania, 23 Mai 2020.

3. R. M. Grigorescu, P.N. Ghioca, L. Iancu, Z.Vuluga, M. Iorga, R.-M. Ion, N. Ion, M. E. Grigore, R. E. Andrei, M. I. Filipescu, G. I. Radu, B. N. Spurcaciu, Recycling method of the polystyrene fraction from waste electrical and electronic equipment as impact-strength polystyrene composite, **Diploma of excellence and Gold medal,** Proinvent International Invention Salon, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

4. R.-M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, P.N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and method of use, **Diploma of excellence,** Proinvent International Invention Salon, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

5. R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, Antifungal composition for restoration/preservation of wood artifacts, and method of use, **Diploma of excellence and Gold medal,** Proinvent International Invention Salon, 20-22 martie 2019, Cluj-Napoca.

6. R.M. Ion, N. Ion, L. Iancu, N. Radu, Antifungal composition for restauration/preservation of wood artifacts, and method of use, **Silver Medal, EUROINVENT, Iasi**, Romania, 16-18 May 2019.

7. R.M. Ion, R. M. Grigorescu, L. Iancu, P. N. Ghioca, N. Ion, Polymeric compositions for the protection and conservation of wood surfaces and procedure for the application of them, **Diploma and bronze medal, EUROINVENT**, Iasi, Romania, 16-18 May 2019.

10.08.2020