

## **ETAPA I. ELABORAREA UNOR PRODUSE INOVATOARE DIN MATERIALE AVANSATE (MORTARE), FOLOSITE ÎN REABILITAREA CLĂDIRILOR DE PATRIMONIU (DIPAM)**

### **REZUMATUL ETAPEI**

**Etapa I** a proiectului, *Elaborarea și analiza modelului conceptual și evaluarea noilor materiale pentru mortare inovatoare - cu aplicații pentru clădiri de patrimoniu*, aferentă perioadei **octombrie-decembrie 2020**, urmărește obținerea următoarelor rezultate: 1 studiu privind materialele indicate pentru zidăria patrimoniului, Predicția teoretică a tehnologiei, 1 model experimental privind elaborarea precursorilor noului material, raport experimental, pagina web a proiectului.

**Obiectivul specific** aferent primei etape este „Elaborarea și analiza modelului conceptual - produs și proces tehnologic, pentru noi materiale inovatoare (nanopulberi de Si, Zn, Grafen, Ag, Ti etc.) cu aplicații în categorii de mortar, indicat pentru zidăria clădirilor de patrimoniu”.

Pentru atingerea acestui obiectiv în etapa I au fost planificate 5 activități: A1.1. Studii privind materialele indicate pentru zidăria de patrimoniu. Studii privind caracterizarea noilor materiale A 1.2. Studii experimentale și analitice pentru predicția teoretică a tehnologiei, A1.3. Sinteza noilor precursori (Ti, Grafena, Ag, Si) ai materialelor potrivite pentru mortare inovatoare - cu aplicații pentru clădiri de patrimoniu, A1.4. Sinteza noilor precursori (Ti, Grafena, Ag, Si) ai materialelor potrivite pentru mortare inovatoare - cu aplicații pentru clădiri de patrimoniu, A1.5. Proiectare pagină web

Tema propusă continuă cercetările obținute în cadrul proiectului PN-III-P2-2.1-BG-2016-0302, unde există deja studii asupra celor 2 monumente luate în discuție: *Palatul Apor* ridicat în a doua jumătate a secolului al XVII-lea, înscris în lista monumentelor istorice din România, cu codul AB-II-m-A-00090 și *Clădirea Universității „1 Decembrie 1918” din Alba Iulia* care a fost construită pe locul a două clădiri medievale dispărute, din care se mai păstrează încă anumite părți fiind înscrisă în lista monumentelor istorice din România, cu codul AB-II-m-B-00122;

Tema propusă porneste de la o problemă identificată în proiectul anterior, în urma realizării cercetărilor interdisciplinare, arheologice, arhitecturale, istorice, culturale asupra clădirilor de patrimoniu și a modurilor de degradare a zidărilor portante, **respectiv slaba aderență a mortarelor la stratul suport**. Pe de altă parte a fost identificată **nevoia de-a îmbunătăți efectul antibacterian al mortarelor folosite în eradicarea umidității din clădirile de patrimoniu**. Se va porni de la un model demonstrativ elaborat sub forma unei tehnologii de obținere a unor mortare inovatoare bazate pe folosirea unor materiale avansate (graphene, nanopulberi etc), cercetarea concretizându-se într-o tehnologie de obținere a unui mortar inovativ din punct de vedere al aderenței la stratul suport, precum și a efectului antibacterian, tehnologie care va fi validată în laborator și testată de către partenerul P2. Dezvoltarea de nanopulberi cu grafene a deschis în ultimii ani o zonă nouă de cercetare, inovatoare în domeniul științei materialelor, respectiv obținerea de materiale nanohibride. Aceste materiale au proprietățile considerabil îmbunătățite, comparativ cu materialele obținute prin utilizarea de nanopulberi simple. Gradul de îmbunătățire este legat direct de gradul de dispersie al nanoumpluturii în matricea de mortar. Cercetările s-au orientat și asupra oxidului de grafenă (GO), derivat al grafenei, pentru utilizarea în mortare, datorită proprietăților sale fizice, chimice, mecanice, precum și a efectului antibacterian ridicat. Structura produselor de tip mortar cu grafene este influențată de proprietățile componentelor cum ar fi: *geometria, dimensiunile, legăturile particulelor de umplutură, precum și dispersia relativă* a acestora. Rezistențele crescute ale acestora cu nanoumplutură rezultă din interacțiunile la interfețe a fazelor prezente. În următoarea etapă se va proiecta și implementa modelul tehnologic

experimental, folosit pentru obținerea mortarelor inovatoare, demonstrându-se totodată funcționalitatea noilor materiale prin analize fizico- chimice și mecanice.

În această etapă a fost proiectată și realizată pagina web a proiectului, fiind accesibilă la adresa <http://dipam.uab.ro/>.

Toate activitățile prevăzute în perioada octombrie – decembrie 2020, aferente Etapei I, au fost realizate integral, conform Planului de realizare al proiectului, fiind descrise în prezentul raport.

## **REZULTATE:**

### **ACTIVITATEA 1.1. STUDIU PRIVIND MATERIALELE INDICATE PENTRU ZIDĂRIA DE PATRIMONIU. STUDII PRIVIND CARACTERIZAREA NOILOR MATERIALE**

*Rezultatul activității A 1.1. : 1 studiu privind materialele indicate pentru zidăria patrimoniului*

### **ACTIVITATEA 1.2. STUDII EXPERIMENTALE ȘI ANALITICE PENTRU PREDICȚIA TEORETICĂ A TEHNOLOGIEI**

Predicția unei tehnologii noi ajută la stabilirea unei baze teoretice și de experimentare cu ajutorul careia să se poată demonstra corespunzător utilizarea noii tehnologii. Funcționarea unei tehnologii este o condiție necesară dar nu suficientă pentru ca aceasta să fie acceptată de către potențialii beneficiari. Așteptările cu privire la performanța noului produs obținut cu ajutorul noii tehnologii influențează pozitiv intenția de utilizare a acestuia în domeniul pentru care este propus.

Întrebarea de cercetare: Se poate obține un mortar cu calități superioare dar care să poată fi utilizat pentru restaurarea clădirilor de patrimoniu?

În orice predicție este nevoie de o ipoteză. Rezultatele unui experiment pentru a testa o ipoteză pot să sprijine ori să respingă ipoteza.

*Ipoteza de cercetare propusă:* Mortarele cu conținut de grafena în combinație cu ioni metalici pot să ofere proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, adeziune, rezistență împotriva degradării provocate de umiditate și proprietăți antibacteriene, putând fi adaptabile pentru consolidarea clădirilor de patrimoniu

Dacă ipoteza este verificată experimental în mod repetat, este considerată a fi o teorie iar prognozele se pot baza pe ea. Dacă nu este verificată însă aceasta nu poate fi acceptată până la apariția unor rezultate experimentale convingătoare dar poate fi luată în calcul de către specialiștii în domeniu. Dezvoltarea unei noi tehnologii presupune o serie de reguli de bază, de care cercetătorii țin cont pentru a efectua o experiență controlată din care să traga concluzii teoretice.

Pornind de la ipoteza menționată, având în spate ani de cercetare în domeniul științei materialelor, în particular în domeniul compozitelor și a materialelor cu caracter antibacterian, am putut observa versatilitatea acestor materiale din punct de vedere al proprietăților lor pentru utilizarea lor în diferite domenii, de ce nu și în cel al materialelor de construcție. Consultarea literaturii de specialitate confirmă de asemenea posibila utilizare a grafenelor sau a unor combinații ale acestora cu Ag, Ti, Si, Zn în domeniul materialelor de construcție. În partea alocată studiului literaturii de specialitate (A1.3.), am dat exemple sugestive în vederea argumentării bazei teoretice în ceea ce privește precursorii care urmează să fie adăugați în amestecurile de mortare pentru îmbunătățirea calitatilor acestora și pentru stabilirea unei formule adecvate pentru adaptarea lor ca material de restaurare pentru clădiri de patrimoniu. În studiul nostru, în vederea verificării ipotezei, vom ține cont de rezultatele privind proprietățile mecanice și comportamentul apei și efectul antibacterian al diferitelor formulări cu lianți, agregate și adaosuri diferite care urmează să fie sintetizate.

Predictia noii tehnologii are la baza prin urmare o vasta baza teoretica, intarita de rezultatele obtinute pana in acest moment (precursori obtinuti in laborator, cu proprietati asemanatoare cu cei intalniti in literatura).

In cazul cladirilor de patrimoniu, din motive de compatibilitate, se recomandă mortare pe bază de var, fiind posibilă o diversitate de amestecuri, în vederea asigurarea durabilității și în vederea adaptarii la diferite condiții și situații. Pentru a selecta materialele adecvate, este necesar să se cunoasca în prealabil caracteristicile generale ale materialelor din zidaria veche pentru a putea adapta noile material la situatiile particulare.

Bernardo și Guida 2015 sunt de parere ca nanocompozitele pe baza de var/ grafen au proprietatea de a respinge apa fără a reduce evaporarea umezelii din piatră, asigurand proprietăți absolut necesare pentru tratament de protecție a pietrei. Îmbunătățirea rezistența la tracțiune asigurata de un astfel de nanocompozit propune o evaluare pe o scară mai mare a acestui nou tip de material.

Prin urmare, in predictia unei tehnologii, trebuie asigurata reproductibilitatea, și anume capacitatea de repetare a unui anumit experiment. In aceasta faza am realizat mai multe tipuri de precursori pe care urmeaza sa-I testam in combinatie cu diferite variante de mortare.

Metoda noastra stiintifica in vederea predictiei noii tehnologii constă în următoarele faze:

1. Utilizarea mai multor metode de obtinere a pulberilor de grafena in combinatie cu ioni metalici in vederea folosirii acestora ca si precursori adaugati in noile mortare
2. Caracterizarea si verificarea reproductivitatii metodelor de obtinere si a proprietatilor noilor precursori Silanizarea noilor precursori cu grafena
3. Silanizarea noilor precursori cu grafena
4. Formularea noilor tipuri de mortare prin adaugarea unor proportii diferite ale precursorilor
5. Caracterizarea diferitelor combinatii de mortare obtinute
6. Selectarea materialelor cu proprietatile anticipate pentru a fi imbunatatite (adeziune, absorbtie de apa, rezistente mecanice, proprietati antibacteriene)
7. Reproductivitatea metodei de obtinere si a caracteristicilor materialelor selectate
8. Verificarea ipotezei propuse
9. Realizarea unui experiment controlat, pentru a testa daca ipoteza este adevarata sau falsa
10. Validarea noii tehnologii in urma argumentarii cu rezultatele obtinute a veridicitatii ipotezei de la inceputul studiului.

In acest sens se va avea in vedere:

- stabilirea diferitelor combinatii de mortar/nisip
- stabilirea diferitelor proportii de grafena in combinatie cu ioni metalici care urmeaza sa fie adaugate in combinatiile de mortare propuse
- obtinerea diferitelor combinatii de material (proportii diferite ale precursorilor)
- stabilirea clara a conditiilor de obtinere a materialelor
- rezolvarea variabilelor care pot influenta negativ rezultatul final

Piata materialelor de constructii este sustinuta de producatorii care ofera produse echilibrate din punct de vedere al raportului calitate-pret. Intodeauna constructorii importanti vor tine cont de calitate chiar daca exista in continuare o presiunea pe pret. Reusind sa se obtinem un produs de o calitate inalta si la un pret accesibil predictia urmareste de asemenea, schimbarea mentalitatii micilor constructori, care lucreaza cu personal necalificat si care se orienteaza catre pretul cel mai mic si mai putin spre calitate venind in ajutorul lor cu un material accesibil care sa poata sa ridice standardele muncii lor.

In cadrul activitatii A 1.3 sunt prezentate o parte din studiile experimentale care sustin predictia noii tehnologii, fiind detaliata o caracterizare a noilor precursori si a materialelor care se vor folosi in cadrul noii tehnologii.

### **ACTIVITATEA 1.3. SINTEZA SI CARACTERIZAREA NOILOR PRECURSORI (TI, ZN, GRAFENA, AG, SI) AI MATERIALELOR POTRIVITE PENTRU MORTARE INOVATOARE - CU APLICAȚII PENTRU CLĂDIRI DE PATRIMONIU – rezultate preliminare**

În ultimul timp s-a acordat o atenție deosebită pentru dezvoltarea nanocompozitelor care pot combina nanoparticule de Ag cu grafen sau cu derivații acestuia (oxid de grafen (GO) și oxid de grafen redus (rGO)) [6, 7]. În aceste cazuri, datorită grupărilor funcționale abundente de pe suprafețele GO pot acționa ca centre de nucleație sau ca locuri de ancorare pentru nanoparticulele Ag, limitând creșterea acestora și îmbunătățind stabilitatea și dispersia nanoparticulelor Ag pe nanofoliile rGO. În același timp, aceste nanoparticule de Ag pot ajuta la mărirea spațiului inter-plan al rGO mai ales atunci când sunt în stare solidă.

Există o varietate de metode pentru a încorpora nanoparticule în interiorul grafenului și a foilor derivate ale acestuia, inclusiv metoda chimică [8-10], depunerea chimică a vaporilor (CVD), sol-gel, iradiere gamma. Dintre acestea, reducerea chimică a GO / Ag<sup>+</sup> către rGO / Ag este calea cea mai potrivită și eficientă datorită naturii sale sintetice reduse și ușoare într-un mod controlat și reproductibil. Există două metode chimice de sinteză a nanocompozitelor rGO / Ag. Una este prin dispersia sărurilor de Ag pe foile GO și GO modificate și apoi reduse simultan pentru a obține nanocompozite rGO / Ag. Cealaltă metoda se bazează pe faptul că, au fost obținute în primul rând, nanoparticulele rGO și Ag, apoi amestecate pentru a obține nanocompozite rGO / Ag [8, 11, 12], această metodă are ca rezultat o umezire slabă și legarea nanoparticulelor rGO și Ag. Prin urmare, prima metodă are un potențial în prepararea nanocompozitelor rGO / Ag. Cu toate acestea, prepararea acestui tip de nanocompozite utilizând prima metodă prezintă o problemă majoră de mediu și sănătate periculoasă, adică agenții toxici reducători (hidrazină și derivații săi, borohidruură de sodiu și altele) [13]. Prin urmare, se impune prepararea de nanocompozite și produse rGO / Ag ecologice, prietenoase, dispersate și stabile.

Dacă GO prezintă un comportament hidrofil, deoarece conține grupe funcționale cu oxigen, GO redus prezintă un comportament hidrofob datorită pierderii de compuși care conțin oxigen. De asemenea, oxidul de grafen este ușor dispersabil în mediu apos în timp ce rGO este dispersabil doar în mica măsură.

O altă tendință din zilele noastre este de a dezvolta materiale hibride care promovează simultan acțiunea fotocatalitică și servesc astfel la auto-curățare, ca biocid și pentru întărirea mecanică. Aceste materiale modifică suprafața și, astfel, unghiul de contact, astfel încât să poată fi protejat de acțiunea apei. Acesta este și cazul combinării pulberilor sau suspensiilor de TiO<sub>2</sub> cu SiO<sub>2</sub>, polimeri, oligomeri sau alcoxi de siliciu [14].

Pe suprafețele din cărămidă de lut, efectul inhibitor al nano-acoperirilor cu TiO<sub>2</sub> împotriva creșterii microalgelor în condiții de expunere slabă la UV nu este eficient, dar în condiții optime de expunere la UV se împiedică aderența microorganismelor pe substraturile tratate.

Până în prezent s-au efectuat foarte puține studii referitoare la introducerea de nanoparticule de TiO<sub>2</sub> pentru remedierea problemelor de poluare ale mortarelor. Unul dintre acestea se referă la variația eficacității în funcție de modul de aplicare al acestor nanoparticule: fie ca suspensie, sub formă de pulbere sau mixt. Mortarele fotocatalitice pot fi aplicate atât la clădirile noi cât și la cele vechi, deoarece nanoaditivii nu compromit proprietățile de întărire ale mortarelor. Cu toate acestea, eficacitatea acestora trebuie controlată ținând seama de microstructura mortarelor (dimensiunea și distribuția porilor), conținutul optim de catalizator, poziția față de lumina soarelui și timpul de expunere [15]. Utilizarea combinației de argint și dioxid de titan într-un nanocompozit (Ag / TiO<sub>2</sub>) urmărește să completeze și să îmbunătățească proprietățile specifice materialelor de construcție pe care aceste nanoparticule le prezintă separat. Prezența argintului pe suprafața nanopulberilor de TiO<sub>2</sub> crește reactivitatea chimică a acestuia sub lumină vizibilă, astfel încât activitatea sa catalitică nu depinde de disponibilitatea radiației UV [16, 17]. Efectele biocide ale nanocompozitelor Ag / TiO<sub>2</sub> au fost verificate pentru alte aplicații împotriva mai multor specii de bacterii (*Pseudomonas stutzeri*, *Stenotrophomonas*

maltophilia, *Micrococcus luteus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia* și *Pseudomonas aeruginosa* [16]) și ciuperci (*Candida albicans* [18,19]).

Prin urmare, în cadrul acestei etape, ne-am concentrat pe propunerea mai multor metode de sinteză a grafenei (GR) oxidului de grafena (GO) și combinații ale acestora cu Ag și diverși oxizi ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), utilizați ca precursori în obținerea unor mortare utilizate în reabilitarea clădirilor de patrimoniu, cu o aderență ridicată la stratul suport și efect antibacterian. S-a realizat:

- ✚ Sinteza grafenei și a oxidului de grafena (GO)
- ✚ Sinteza nanoparticulelor de  $\text{TiO}_2$
- ✚ Sinteza nanoparticulelor de  $\text{SiO}_2$
- ✚ Sinteza nanoparticulelor de  $\text{GO-TiO}_2$  și  $\text{GO-SiO}_2$
- ✚ Sinteza a nanoparticulelor de argint (Ag).
- ✚ Sinteza nanocompozitului GO-Ag.
- ✚ Sinteza nanoparticulelor de Gr-Ag
- ✚ Sinteza nanoparticulelor de  $\text{GO-TiO}_2\text{-Ag}$  și  $\text{GO-SiO}_2\text{-Ag}$

**Rezultate Activitatea A 1.3: model experimental privind elaborarea precursorilor noului material – rezultate preliminare**

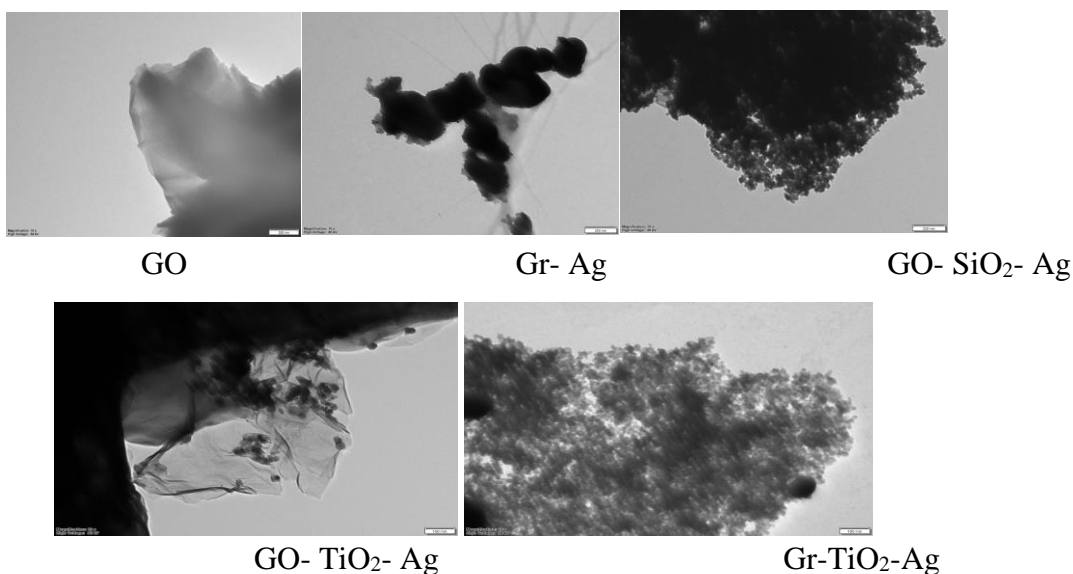
**ACTIVITATEA 1.4. CARACTERIZAREA PRECURSORILOR PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ CU SCANARE (SEM), MICROSCOPIE ELECTRONICĂ CU TRANSMISIE DE ÎNALTĂ REZOLUȚIE (TEM), SPECTROSCOPIA UV-VIS ȘI SPECTROSCOPIE FTIR - rezultate preliminare**

Pulberi sintetizate și caracterizate în această etapă sunt: **GO, Gr-TiO<sub>2</sub>-Ag, GO-TiO<sub>2</sub>-Ag, Gr-Ag și Gr-SiO<sub>2</sub>-Ag**. Formarea pulberilor cu grafena obținute chimic și termic a fost confirmată prin Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), Spectroscopie UV-VIS, Microscopie electronică de transmisie (TEM) și Microscopie electronică de baleiaj (SEM).

**Caracterizarea grupărilor funcționale prin spectroscopie FT-IR** (Able Jasco 610 instrument) - a fost utilizată pentru a verifica sinteza nanoparticulelor prin identificarea grupărilor funcționale specifice

- ✚ **Evaluarea proprietăților optice** - Spectroscopia UV-Vis (realizată cu aparatul Able Jasco V-750) a confirmat rezultatele obținute prin analiza morfo-structurală a oxizilor și ale nanopulberilor obținute prin combinarea grafenei cu Ag,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$

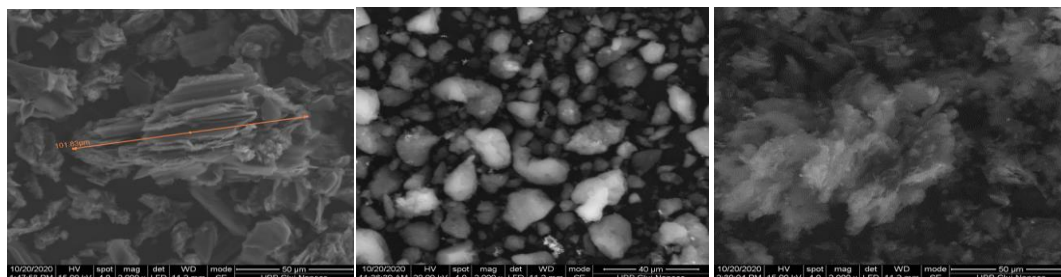
**Caracterizarea pulberilor prin Microscopie Electronică prin Transmisie (TEM)**



*Imagini TEM ale materialelor obținute ce confirmă prezența particulelor de Ag pe straturile de grafena*

## *Evaluarea suprafeței prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) - rezultate preliminare*

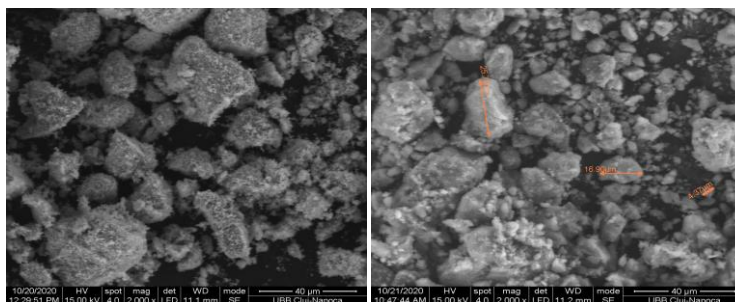
Pulberile sintetizate au fost investigate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cu aparatul Inspect S - FEI Company.



GO x 2000

Gr-Ag x 2000

GO-SiO<sub>2</sub>-Ag x2000



GO-SiO<sub>2</sub>-Ag x2000

GO- TiO<sub>2</sub>- Ag x2000

*Imaginile SEM ale materialelor obținute ce confirmă prezența grafenei și a particulelor de Ag, TiO<sub>2</sub> și SiO<sub>2</sub>*

### **Rezultate Activitatea A 1.4: 1 raport experimental privind caracterizarea noilor precursori**

#### **REZULTATELE ETAPEI I:**

- 1 studiu privind materialele indicate pentru zidăria patrimoniului,
- 1 predicție teoretică a tehnologiei,
- 1 model experimental privind elaborarea precursorilor noului material,
- raport experimental,
- 1 pagina web funcțională: <http://dipam.uab.ro/>, care se va actualiza periodic.

#### **Bibliografie selectiva:**

1. Zarzuela R et al. Nanotechnology. 30 (2019) (34):345701.
2. P. Faria et al. Constr Build Mater. 156 (2017) 1150–1157.
3. A. Mohammed et al. Constr Build Mater. 84 (2015) 341–347.
4. X.H. Meng et al. Mater. Res. Bull. 48 (2013) 1453–1457.
5. C.X. Hou et al. CrystEngComm 18 (17) (2016) 3008–3014.



6. C. Cui et al. *Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014) 150–160.
7. C. Xu et al. *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19841–19845.
8. L.L. Dong et al. *Carbon Tech.* 3 (2016) 1–7.
9. T. Tian et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 8542–8548.
10. M. Sharma et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 81 (2017) 704–710.
11. H. Li et al. *Nanoscale* 4 (2012) 1355–1361.
12. S. Liu et al. *Carbon* 49 (2011) 3158–3164.
13. Z.W. Yang et al. *Ceram. Int.* 43 (2017) 10905–10912.
14. A. Sierra-Fernandez et al. *Materiales de Construcción*, 67 (325) (2017).
15. S.S. Lucas et al. *Cement Concrete Res.*, 43 (2013) 112–120.
16. E. Hansen et al. *Studies in Conservation*, 4(2003)13–25.
17. L.S. Gómez-Villalba et al. *Appl. Phys. A.*, 104, (2011) 1249–1254.
18. P. López-Arce et al. *J. Mater. Civil Eng.*, 25 (2012) 1655–1665.
19. L.S. Gómez-Villalba et al. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 50 (2011) 85–92
20. W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
21. D. Lupu et al. *Carbon* 42 (2004) 503–507.
22. A.R. Biris et al. *Chem Phys Lett* 429 (2006) 204–208.
23. M. Acik et al. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 19761–19781.
24. L. Shahriary et al. *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* 2 (2014), 58-63.
25. A.N. Murashkevich et al. *Journal of Applied Spectroscopy*, 75 (2008) 730-734.
26. L. Hao et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 369 (2012) 381–387.
27. Bernardo, G. & Guida, A. (2016). *Heritages of stone: materials degradation and restoration works*. Proceedings of ReUSO. Valencia- Spain.
28. Maravelaki-Kalaitzaki P, Bakolas A. Moropoulou physico-chemical study of Cretan ancient mortars. *Cem Concr Res* 2003;33:651–61/ Stefanidou Maria, Methods for porosity measurement in lime-based mortars, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 2572–2578.
29. Y. Shang, et al Effect of graphene oxide on the rheological properties of cement pastes, *Constr. Build. Mater.* 96 (2015) 20–28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.181/> Z. Pan, L. Heb, L. Qiu, A.H. Korayem, G. Li, J.W. Zhu, et al., Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite, *Cem. Concr. Compos.* 58 (2015) 140–147, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001>.
30. **D. Popa**, S. Varvara, M. Moldovan, D. Prodan, R. Carpa, A. Varsta, M. Popa, *Study on the Importance of Physicochemical Characteristics from the Walls in the Rehabilitation Works of Heritage Buildings*, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19(3), 2018, p. 1166–1174.
31. **D. Popa**, R. Carpa, M. Moldovan, D. Prodan, A. Varsta, M. Popa, *Study on the Microbiological Contamination of the Walls in the Heritage Buildings*, The 4<sup>th</sup> International Conference Water Across Time in Engineering Research WATER 2018, Faculty Of Civil Engineering, Co-Organized By Bena & Aehs, Ovidius University of Constanta, 21-23 Iunie 2018.
32. A. Begov Ungur, **D. Popa**, Topographical survey performed in order to rehabilitate the heritage buildings affected by humidity, case study: „C” University building, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 19(4), 2018.
33. **Popa, D.**, *Contributii la teoria si practica asanarii fundatiilor si peretilor pentru constructii istorice si social culturale*, Editura Casa Cartii de Stiinta, Cluj Napoca, 2007.
34. **Popa D.**, Popa A., *Development of the cultural heritage tourism by rehabilitating the Castle Sancai, Alba County*, Protection of natural resources and environmental manag.,\_PRONASEM, Academia Romana, 11-13 nov. 2016.
35. Goronea T., et al, *Palatul Apor. Analiză istorico-arhitecturală*, Patrimoniul Apulense, VII-VIII, 2008, p 319-343.
36. Goronea T., *Elemente structurale și intervenții necesare în vederea restaurării palatului Apor*, *Annales Universitatis Apulensis*, I, 1997, p 127-135.

37. Goronea T., *Fortificația bastionară de tip Vauban de la Alba Iulia*, Editura Aeternitas Alba Iulia, 2007.
38. Delgado Rodrigues J, Grossi A. Indicators and ratings for the compatibility assessment of conservation actions. *J Cult Herit* 2007;8:32–43./ B.A. Silva et al. / *Construction and Building Materials* 72 (2014) 208–218.
39. Van Balen K, Hayen R, Van Gemert D. Weaker can be better: learning from the past contributes to sustainable construction with lime. In: *International building lime symposium*, Florida, 2005.
40. Mosquera MJ, Benitez D, Perry SH. Pore structure in mortars applied on restoration: effects on properties relevant to decay of granite buildings. *Cem Concr Res* 2002;32:1883–8.
41. Moropoulou A, Bakolas A, Moundoulas P, Aggelakopoulou E, Anagnostopoulou S. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cem Concr Res* 2005;27:289–94.
42. B.A. Silva et al., *Construction and Building Materials* 72 (2014) 208–218.
43. Veiga MR, Fragata A, Velosa AL, Magalhães AC, Margalha G. Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings. *Int J Archit Heritage* 2009;4(2):1–19.
44. Veiga MR, Aguiar J, Silva AS, et al, Methodologies for characterization and repair of mortars of ancient buildings. In: Lourenço PB, Roca P, editors. *Historical Constructions*, Guimarães; 2001, p. 353–62.
45. Van Balen K, Papayianni I, Van Hees R, Binda L, Waldum A. Introduction to requirements for and functions and properties of repair mortars. *Mater Struct* 2005;38(8):781–5.
46. Van Hees RPJ, Binda L, Papayianni I, Toumbakari E. Damage analysis as a step towards compatible repair mortars. In: Groot C, Ashall G, Hughes J, editors. *Characterization of old materials with respect to their repair – RILEM TC 167-COM*. RILEM Publications SARL; 2004. p. 107–52.
47. Elert K, Rodriguez-Navarro C, Pardo ES, Hansen E, Cazalla O. Lime mortars for the conservation of historic buildings. *Stud Conserv* 2002;47(1):62–75.
48. Lanás J, Alvarez JI. Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior. *Cem Concr Res* 2003;33:1867–76.
49. Teutonico JM, McCraig I, Burns C, Ashurst J. The Smeaton project: factors affecting the properties of lime-based mortars. *Bull Assoc Preserv Technol* 1994;25:32–49.
50. Hendry EAW. Masonry walls: material and construction. *Constr Build Mater* 2001;15:323–30.
51. Callebaut K, Elsen J, van Balen K, Viaene W. Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium). *Natural hydraulic lime or cement?* *Cem Concr Res* 2001;31:397–403.
52. Maravelaki-Kalaitzaki P, Bakolas A, Karatasios I, Kilikoglou V. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cem Concr Res* 2005;35:1577–86.
53. Moropoulou A, Bakolas A, Anagnostopoulou S. Composite materials in ancient structures. *Cem Concr Compos* 2005;27(2):295–300.
54. Baronio G, Binda L, Lombardini N. The role of brick pebbles and dust in conglomerates based on hydrated lime and crushed bricks. *Constr Build Mater* 1997;11:33–40.
55. Moropoulou et al Investigation of the technology of historic mortars. *J Cult Herit* 2000;1:45–58.
56. Paulina F, Paulo D., Davide B., Isabel F., New composite of natural hydraulic lime mortar with graphene oxide, *Construction and Building Materials* 156 (2017) 1150–1157.
57. S. Lv, S. Ting, J. Liu, Q. Zhou, Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness, *CrystEngComm* 16 (2014) 8508–8516, <http://dx.doi.org/10.1039/c4ce00684d>.
58. A. Mohammed, J.G. Sanjayan, W.H. Duan, A. Nazari, Incorporating grapheme oxide in cement composites: a study of transport properties, *Constr. Build.Mater.* 84 (2015) 341–347, <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.083>.



59. Cadar, C., Cretu, A., Moldovan, M., Mattea, C., Stapf, S., Ardelean, I., NMR T 1 –T 2 correlation analysis of molecular absorption inside a hardened cement paste containing silanised silica fume, *Molecular Physics*, 117, 7-8, 1000-1005, 2019, DOI: 10.1080/00268976.2018.1513582).
60. A. Bebe, A. Pop, M. Moldovan, I. Ardelean, *The influence of silanized nano-SiO<sub>2</sub> on the hydration of cement paste: NMR investigations*, AIP Conference Proceedings 1700, 060006-5, 2015.
61. M. Moldovan, **D. Prodan**, C. Sarosi, R. Carpa, C. Socaci, M.C. Rosu, S Pruneanu, “Synthesis, morpho-structural properties and antibacterial effect of silicate-based composites containing graphene oxide/ hydroxyapatite”, *Materials Chemistry and Physics* 217: 48-53, 2018.
62. Cojocaru, **D. Prodan**, V. Popescu et al, “SEM Analysis of Composites with TCP/HA/Chitosan/Poly (Methylmethacrilate)”, *Materiale Plastice*, 54 (1): 60-62, 2017.
63. M. Moldovan, **D. Prodan**, V. Popescu, et al, “Structural and morphological properties of HA-ZnO powders prepared for biomaterials”, *Open Chemistry*, 13 (1): 725-733, 2015.
64. **D. Prodan**, A. Molea, M. Moldovan, V. Popescu, L. Silaghi-Dumitrescu, C. Prejmerean, S. Boboia, C. Sarosi, „Synthesis and characterization of the hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub> doped hydroxyapatite powders ”, *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4, 2014.
65. **D. Prodan**, M. Moldovan, C. Prejmerean, L. Silaghi-Dumitrescu, S. Boboia, V. Popescu, V. Pascalau, A. Molea, D. Lazar, I. Perhaița, „Synthesis and characterization of an experimental Zn-hydroxyapatite powders with application in dentistry”, *Key Engineering Materials*, 587: 43-51, 2014.
66. Callepari, M., Coppola, L., „*Materiali negli edifici storici: Degrado e restauro*” Edzione ENCO, Spreziano, 1991.
- 67.\*\*\* *Specificații tehnice* –Mortare respirante HYDROMENT
- 68.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante DRYMUR
- 69.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante TENPOR
- 70.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante ADEPLAST MA
- 71.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante MAPE ANTIQUE MC
- 72.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante MICROPORE
- 73.\*\*\* *Specificații tehnice* - Mortare respirante DRY – BETON SUPER