

EUROINVENT



INTERNATIONAL WORKSHOP

**Scientific, Technological and Innovative
Research in Current European Context**

Cercetarea științifică, tehnologică și de
inovare în actualul context european

^{6th} edition

23 May 2014

Chairman

Prof. Ion SANDU PhD

SCIENTIFIC COMMITTEE

Honorary Presidents: Ion GIURMA
Vasile ISAN
Mihai POPESCU

President: Norina Consuela FORNA

Members: Constantin BACIU
Nicolae BILBA
Mihai BRINZILA
Dorica BOTAU
Dumitru BULGARIU
Ioan CARCEA
Dan CASCAVAL
Marin CHIRAZI
Horia CHIRIAC
Liviu COȘEREANU
Valeriu DULGHERU
Gabi DROCHIOIU
Dragoș Lucian GORGAN
Adrian GRAUR
Constantin LUCA
Tudor LUPASCU
Ionel MANGALAGIU
Gheorghe MANOLEA
Diana Mihaela MARDARE
Gheorghe ROMANESCU
Vasile SIRBU
Atena Elena SIMIONESCU
Alexandru STANILA
Horia Nicolai TEODORESCU
Carmen TEODOSIU

Secretary: Raluca Anamaria CRISTACHE

The authors assume full responsibility for
the originality of their work.
Autorii își asumă întreaga responsabilitate
pentru originalitatea lucrărilor.

PREFAȚĂ

Brandul EUROINVENT, susținut de Forumul Inventatorilor Români și de Europe Direct Iași, reprezintă un proiect modern, care a permis în ultimii cinci ani dezvoltarea unei manifestări complexe, cu multiple ținte, adresându-se tuturor creatorilor de bunuri materiale (inventatori, universitari, cercetători științifici, artiști etc.). S-a dorit acest lucru, pentru a atrage atenția guvernanților asupra faptului că inventica este un segment al creativității naționale, care asemănător artei și științei, trebuie să fie subvenționată de stat, iar brevetarea să fie gratuită. Mai mult, proprietatea intelectuală și cea industrială să fie protejate prin legi diferite, să nu mai existe sistemul de re-brevetare a invențiilor, ci doar cel de transfer tehnologic, sub formă de Patent (licența de aplicare).

O invenție, o dată brevetată, trebuie să rămână în portofoliul inventatorului și în zestreă unei națiuni sub forma unui brevet din fondul personal sau public (Fondul Național de Invenții), de unde la cerere să fie transferată ca licență de aplicare în baza unui contract, prin Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci (OSIM), care eliberează patentul de aplicare unei instituții din țară sau din străinătate, pentru o anumită perioadă de exploatare a acestuia. Juridic, pentru a proteja inventatorul este corect sistemul de re-patentare și nu cel de re-brevetare.

Această sărbătoare a științei, tehnicii și artei românești, organizată sub sigla „Zilele Europei la Iași”, se desfășoară prin implicarea tuturor actorilor și vectorilor sociali: studenți, cadre didactice universitare, cercetători, artiști, mass media, mediul de afaceri, autorități etc. Un aport aparte în aceste manifestări îl au cele cinci universități de prestigiu ale Iașului, care s-au remarcat prin performanța și tradiție de a lungul istoriei lor, fiind recunoscute atât în țară, cât și în străinătate ca principalii actori în cercetarea românească.

Implicarea lor în toate edițiile de până acum a condus la formarea și dezvoltarea de lideri ai creativității în domeniile lor de specializare.

Prin aceste manifestări se dorește o rodnică participare, printr-o bună conlucrare și dialog între inventatori, studenți, specialiști din domenii variate, artiști, mediul academic.

Alături de cele trei expoziții: Salonul European de Invenții și Cercetare Științifică, Salonul Cărții Românești și Salonul de Artă, un loc important îl joacă Workshop-ul „Cercetarea tehnico-științifică în context european”, unde se dezbate teme actuale de cercetare și aspecte moderne ale celor trei tipuri de proprietate: intelectuală, industrială și culturală, având în vedere printre altele, stimularea actului de creație și protecția dreptului de autor.

Cu ocazia zilei dedicate inventatorilor sau instituțiilor de cercetare și de învățământ din țările participante la această manifestare, se va prezenta alături sistemele actuale de transfer tehnologic, dinamica brevetării și alte aspecte privind ingineria creativității și activitatea lor de invenție, respectiv rezultatele deosebite obținute de către școlile lor de invenție în formarea tinerilor inventatori.

La actuala ediție, vizitatorii celor trei saloane vor putea să voteze invențiile, temele de cercetare, cărțile și operele de artă pe care le consideră meritorii, pentru cele foarte valoroase, acordându-se și un premiu al publicului.

Prof.univ.dr. Ion SANDU,
Președinte al Forumului Inventatorilor Români

DIRECȚII ȘI FACTORI DE DEZVOLTARE A CREATIVITĂȚII TEHNICE AUTOHTONE

Ion SANDU^{1,2}, Alexandru STANILA^{2,3}, Andrei Victor SANDU^{2,4}

¹ Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași, Platforma Interdisciplinară ARHEOINVEST-Laboratorul de Investigare Științifică și Conservare a Patrimoniului Cultural, 700506, Iași;

² Forumul Inventatorilor Români, Str. Sf. Petru Movilă, Nr. 3, Bl. L11, III/3, 700089, Iași;

³ Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași, Facultatea de Construcții Civile și Industriale;

⁴ Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor.
e-mail: ion.sandu@uaic.ro

Abstract: În lucrare se prezintă, pe baza experiențelor acumulate de autori, direcțiile și factorii implicați în dezvoltarea activităților de invenție din România. Se au în atenție unele aspecte actuale legate de protejarea ideilor creative capabile de a fi surmontate tehnologic, respectiv de legile naționale care guvernează proprietatea intelectuală și cea industrială, despre situația școlilor de invenție și a sistemelor de susținere și dezvoltare a creativității ingineresti autohtone. Analizând principalii factori de dezvoltare a creativității tehnice ca vector activ în relansarea economică, se desprinde importanța ridicării capacității de creație a omului prin noua știință interdisciplinară – Inventica. Învățământul de invenție este generator al unei economii complexe și fiabile, care să acopere necesitățile actuale de dezvoltare, capabilă de a se adapta flexibil și dinamic la mutațiile actuale geopolitice. Referitor la sistemul educațional actual, ca soft de programare a gândirii umane, este recunoscută optima conlucrare dintre organizațiile non-guvernamentale, școlile de invenție din învățământul tehnic superior și ministerele de resort pentru generalizarea specializării de invenție, ca sistem interdisciplinar prin cele două module: de master și doctorat. Aceasta trebuie susținută de un colectiv competent de cadre didactice, recunoscute prin excelența pedagogică și prin producția tehnico-științifică, formatori reali ai unei gândiri creative, psihologi de renume și economiști - specialiști în marketing și comerț internațional. Dinamizarea creativității ingineresti va reprezenta un prim pas spre scoaterea României din criza economică prin forțe proprii. Mai mult, barierele existente sau introduse artificial după 1990 în creația tehnică pot fi înlăturate prin existența unui sistem național real de implementare a invențiilor, prin crearea celor două baze naționale de invenții (fondul activ, cu invenții preluate în producție și cel pasiv, aflat în perspectivă de surmontare sau utilizat în analiza critică a stadiului cunoscut), care ar duce la o relansare economică utilizând singura forță capabilă să renască rapid și care a fost dată uitării: „invenția națională”.

Cuvinte cheie: protecție intelectuală-brevet, protecție industrială-patent, invenția, specializare interdisciplinară, învățământul tehnic superior

1. Introducere

Majoritatea legilor din lume care protejează regimul invențiilor au în atenție doar protecția proprietății industriale, care îl apără și îl stimulează doar pe titular, foarte puține sunt preocupate de soarta autorului real – inventatorul. Suntem în secolul XXI și încă se folosesc legi învechite, perimate, cărora li se aduc din când în când în baza unor observații

pertinente doar numeroase amendamente, care nu își găsesc rostul și care în continuare permit subterfugii și interpretări neadecvate, injuste [1-7].

Se știe că ponderea cea mai mare a cererilor de protecție prin brevetare a invențiilor vin din universități și instituții de cercetare, dar se pare ca peste 90-95% dintre acestea nu sunt comercializate. Întrebările care se ridică sunt legate în primul rând de impedimente, provocări și riscuri pentru comercializare, apoi de factorii reali determinanți pentru un transfer tehnologic de succes.

Problema cea mai stridentă, în actualul context geopolitic, legată de protejarea unei idei creative capabilă de a fi surmontată tehnologic, este dacă legile naționale care guvernează proprietatea intelectuală și cea industrială, sunt capabile să mențină controlul asupra ideii și să influențeze implementarea imediată a acesteia. Implicarea în acest scenariu a factorilor de decizie din oficiile de brevetare/patentare, a autorilor și a titularilor aplicanți, cu privire la soarta invenției, permite evidențierea următoarelor spețe [8, 9]:

- *implementarea imediată* a invenției de către autor în cazul unui *contract cu misiune inventivă* și asumarea riscurilor de către autor și titular/aplicant;
- *cesionarea invenției* de către autor unui aplicant, cu participarea împreună la implementare și asumarea reciprocă a riscurilor;
- *vinderea ideii* (invenției) pur și simplu pentru o sumă, când titularul își asumă riscurile implementării;
- *identificarea de resurse* și implementarea invenției de către autor (cazul cel mai fericit);
- *protecția ideii/invenției* fără a lua o măsură imediată de aplicare, se așteaptă un solicitant pentru transfer tehnologic.

Pentru ultima speță, apare întrebarea: ce rost mai are protecția? Răspunsul este clar, pentru a proteja ideea, care poate deveni oricând o sursă de inspirație, formând astfel *Fondul Național de Invenții*, care permite diseminarea în mod continuu pentru stadiul actual al altor invenții și de ce nu, în timp, aceasta poate deveni o potențială aplicație de mare valoare [1, 2].

În acest sens, lucrarea are în atenție o serie de aspecte actuale legate de armonizarea legislațiilor naționale privind protecția celor două proprietăți intelectuale și industriale, rolul și locul școlilor de inventică și respectiv, principalii factori de susținere și dezvoltare a creativității tehnice autohtone, ca vector activ în relansarea economică a țării noastre și a celor în curs de dezvoltare [8-15].

2. Protecția separată a proprietății intelectuale de cea industrială

Brevetarea unei idei, implementabile imediat sau nu, permite ca aceasta să fie utilizată de inventator sau de un alt autor în dezvoltarea unor cercetări noi, fără ca primul să-și piardă calitatea de inventator.

De aici și necesitatea celor două legi de protecție [4]:

- *cea a dreptului de autor prin Brevetul de invenție sau Certificatul de autor*, care revendică gradul absolut de noutate a ideii, când, de fapt, se realizează protecția *proprietății intelectuale* a ideii, care prin brevetare este preluată în *Fondul Național de Invenții*, ca sistem patrimonial peren, fără a se pune problema scoaterii ei de sub protecția intelectuală;
- *cea a licenței de aplicare prin Patent, în urma contractului de cesionare sau a transferului tehnologic* către titular (aplicant), *patentarea putând să acopere un areal geografic și o perioadă prestabilită, de 10 sau mai mulți ani, cu posibilitatea de prelungie*, cu admiterea formei de scoatere de sub protecția industrială la căderea din drepturile de patentare.

Pentru brevetare se vor aplica taxe minime, care să includă doar documentarea și tipărirea, în schimb la patentare se vor aplica taxe pentru elaborarea patententului, pentru transfer și respectiv pentru protecție, în funcție de *tipul invenției*, de *eficiența sa economică*, de *rata de absorbție* în economie și de *inventator* (aport, poziție profesională, raport de muncă etc.) [15, 16].

Invenția să rămână prin brevet românească, să nu se mai *re-breveteze*, ci să fie patentată pe baza contractului de transfer tehnologic. Demersul de brevetare, alături de cel de patentare, să fie efectuat tot de către oficiul național de brevetare și patentare. În cazul unor noi solicitări de aplicare, invenția poate fi *re-patentată* ori de câte ori este solicitat acest lucru de către diverși aplicanți, din aceeași țară sau din alte țări.

Cele două legi ar elimina o serie de aspecte, devenite de notorietate, cum este cazul invenției inginerului român Ion BAZGAN care, după ce a fost brevetată în țară, a fost patentată în America, unde a fost exploatată foarte mulți ani, fără ca autorul să fie recompensat financiar (mai mult, americanii au vândut-o și rușilor, care au folosit-o până de curând la Baku). Un exemplu mai recent este Hyper CD-ROM-ul inventat de fizicianul Eugen PAVEL, un sistem de stocare a datelor prin înregistrarea informației în „straturi ultrasubțiri“, utilizând așa-numitul „fenomen al extincției controlate a fluorescenței“, care teoretic are capacitatea de stocare de peste 10 terrabiti. Culmea, Hyper CD-ROM-ul a fost deja re-brevetat în 21 de țări

(Statele Unite, Canada, Japonia, Israel și 17 țări din Europa), dar nu se aplică nicăieri.

Istoria este plină de numeroși oameni de știință care au fost pionierii diverselor idei valoroase, de care noi beneficiem din plin azi și care la timpul respectiv nu au reușit să și-le protejeze. Mai mult, acestea au devenit adevărate surse de inspirație pentru alte idei. Se știe că, atunci când oamenii de știință nu reușesc să-și controleze ideile prin protecția acestora ca proprietate intelectuală, ei pierd foarte mult pe cele trei planuri: *profesional* (lipsa recunoașterilor), *financiar* (ratarea oportunităților de finanțare) și ca persoană fizică (prieteni sau relații întrerupte).

Prin cele două legi sigur s-ar stopa fenomenul ca diverse persoane fizice sau juridice să profite de inventatori și de oamenii de știință prin aplicarea ideilor ne brevetate sau prin re-brevetarea după scoaterea de sub protecție. Chiar dacă o invenție nu se aplică în perioada vieții autorului, aceasta intră în CV-ul lui, care este un testament pentru valoarea lui științifică și intelectuală, mai mult, intră în fondul patrimonial național de idei surmontabile.

Conform *Constituției României*, statul prin instituțiile abilitate trebuie să permită sprijinirea și stimularea activităților de creație tehnică din țara noastră. OSIM-ul, ca instituție guvernamentală, ar trebui să se preocupe foarte mult de dinamica activităților de invenție și de stimularea școlilor de creativitate tehnologică/inginerescă, de diseminarea invențiilor prin BDI, de adaptarea unor legi coerente pro-românești și nu neapărat aliniate la alte legi internaționale. În cei 22 de ani, Legea 64/1991 s-a dovedit că este total neconstituțională din multe puncte de vedere. Adesea a fost criticată de către inventatori și de oamenii de știință, chiar și de unii membri ai Academiei Române, aducându-i-se multe amendamente. Ce este mai grav, în elaborarea acestei legi și a amendamentelor, OSIM-ul nu s-a consultat niciodată cu asociațiile sau societățile profesionale.

Comparativ cu alte țări europene, se știe că la noi ponderea cererilor de brevet de invenție din mediul de afaceri, cercetare și universități este foarte mică față de numărul cererilor persoanelor fizice (45% față de 55%), mai mult rata de implementare este foarte scăzută. Pentru a stimula și lansa mediul de afaceri, dar și pentru a stimula atât pe salariații care prestează o muncă de creație în îndeplinirea atribuțiilor lor de serviciu, dar și pe celelalte categorii de inventatori (*artizani, elevi, studenți, pensionari sau alte persoane fizice fără contract de muncă*) Legea 64 trebuie neapărat schimbată prin două legi noi, după cum s-a mai spus, una să protejeze inventatorul (protecția dreptului de autor prin brevetare) - Legea *Proprietății intelectuale* și a doua pe aplicant sau titularul invenției (protecția licenței de aplicare prin patentare) - Legea *Proprietății industriale*.

Suntem în secolul XXI și legile invențiilor din multe țări, după cum se știe, nu permit în totalitate protecția inventatorilor, ca autor, ci doar a celui care folosește invenția respectivă [17-20].

Pentru a stimula implementarea invențiilor acestea ar trebui supuse la aplicare unui regim special de reducere a impozitului pe profitul rezultat.

De asemenea, este foarte important ca inventatorul, chiar dacă invenția sa încă nu a fost brevetată, dar este depusă spre protecția proprietății intelectuale, să continue să o facă cunoscută prin publicații științifice sau alte mijloace de diseminare, iar oficiul de brevetare și patentare, imediat după analiza preliminară, să o facă publică în buletinele de proprietate intelectuală, iar după brevetare, în urma transferului tehnologic la obținerea licenței de aplicare de către titular prin patentare în cele de proprietate industrială. Apoi de cele mai multe ori un singur brevet nu poate acoperi în protecție ideile complexe, sunt necesare pe lângă invenția de bază și a brevetelor derivate sau secundare.

3. Importanța școlilor de inventică

Omul modern are capacitatea de a transforma cunoșterea în creație, realizând produse utile unei societăți în continuă dezvoltare și unei vieți dinamice cu un confort înalt. Foarte importantă în acest demers este creativitatea inginerească, care are ca rezultat invențiile, ce realizează o contribuție cu grad de nouate necesar pentru progres, dar mai important este formarea tinerilor inventatori, capabili de a *crește exponențial* rata produselor implementabile pe termen scurt în diverse sfere ale vieții socio-economice.

Un specialist format la *școala de inventică* devine un creator tehnic complet, cu o serie de atribute profesionale dobândite, dintre care patru sunt cele fundamentale [21-24]:

- *cunoaște tehnica;*
- *aplică tehnica;*
- *conduce tehnica;*
- *crează tehnica.*

La aceste atribute, formarea prin școala de inventică a unui tânăr specialist, adaugă *flexibilitatea ridicată în elaborarea de soluții noi*, buna sa *compatibilitate cu diverse colective* de cercetare și inventică, *deblocarea ușoară și ieșirea din situații de risc*, o puternică *orientare în timp și spațiu*, *îndemânare sau talent și în alte sfere ale creativității*, îndeosebi cea estetică-artistică etc.

Inventica de astăzi nu diferă foarte mult de cea definită de profesorul Arnold KAUFMAN [21], iar la noi datorită interesului crescut al unor cadre

didactice, inventatori de elită din fostul Institut Politehnic Gheorghe Asachi din Iași, pe fondul unui potențial ridicat al industriei din România anilor 80 de a atrage și asimila noi materiale și tehnologii, s-a creat un pol național al învățământului românesc de invenție recunoscut și având tradiții în majoritatea facultăților de aici. Mentorul acestor cursuri de invenție a fost profesorul Vitalie BELOUSOV, care a format sute de inventatori și a elaborat primele manuale pentru învățământul superior, aducând foarte multe aspecte cu grad de noutate pentru învățământul mondial. Dintre acestea, amintim:

- fundamentarea rolului și modului de conlucrare a celor trei laturi ale invenției moderne: *cercetarea aplicativă* sau *tehnologică*, care permite elaborarea și implementarea unei idei inovative,
- *cercetarea științifică* sau *teoretică* prin care procesul creativ este transferat gândirii convergente, combinatorii, algoritmizării, abstractizării și generalizării ideilor și
- *creația artistică*, care permite ca cercetările să se manifeste eficient în sfera gândirii divergente, a coroborării între conștient și subconștient, a capacității alternării și combinării flexibile a metodelor logice de creație cu cele intuitive ale euristicii și descrierii/prezentării armoniase, ambinate sinergic etc.

O altă direcție dezvoltată la Iași este și cea a *metodelor de stimulare a capacității creatoare* și faptul că s-a reușit să se *elaboreze o pedagogie a creativității* pentru toate nivelele de învățământ de la noi [24].

Din experiența Școlii ieșene de invenție, s-a dovedit de-a lungul anilor că rolul cel mai mare în formarea viitorilor inventatori îl au cursurile interdisciplinare din al doilea modul universitar, respectiv specializarea prin masterul de invenție la nivelul facultăților tehnice sau științifice și de ce nu, la nivelul universităților, întrucât prin aceasta se permite modelarea formării tinerilor inventatori prin compensarea unor lipsuri privind creația inginerască și atragerea unui număr cât mai mare de tineri talenți.

În prezent, un învățământ de invenție poate fi organizat și structurat la nivelul unei facultăți, dar este foarte actual și mult mai modern la nivelul unei universități, unde se pot pune în valoare diverse nivele și zone de interferență și anume cea de *interdisciplinaritate*, apoi cea de *transcreativitate*, mergând până la *specializări prin parteneriate* între universități, prin schimburi de experiență sau prin mobilități de documentare, training și experimente.

Este arhicunoscut atât în țară, cât și în străinătate rolul pe care l-a jucat școala ieșeană de invenție în formarea tinerilor specialiști, care astăzi sunt integrați sau conduc colective de cercetare în mari centre de cercetare sau universități de renume [26-30].

În Europa, după 1990 au existat și alte forme de aprofundare a aspectelor didactice legate de invenție. Astfel, din martie 2006, Academia Europeană de Patente, un instrument al Oficiului European de Patente de la Haga (EPO), a organizat o serie de workshop-uri pe tema "Cum se poate preda în universități despre proprietatea intelectuală", pentru a promova și sprijini educația și formarea profesională în domeniul proprietății intelectuale legate de brevete și patente, respectiv pentru a difuza și îmbunătăți cunoștințele despre proprietatea intelectuală în cadrul diverselor facultăți. În cadrul acestor workshop-uri, reprezentanții Oficiilor Naționale de Patentare (NPOs), cadre didactice și cercetători din universități, Oficiile Naționale de Transfer de Tehnologie (NTTOs), și reprezentanți EPO au împărtășit din experiența și abilitățile lor pentru a permite să se identifice nevoile și posibilitățile de integrare a cunoștințelor referitoare la proprietatea intelectuală și cea industrială reflectate în programele universităților prin inițiative naționale.

În urma acestor workshop-uri s-a constatat faptul că gradul de conștientizare a proprietății intelectuale și a celei industriale, respectiv protecția acestora este destul de limitată în universitățile din Europa și nu reflectă importanța acestui aspect în societatea modernă a cunoașterii. Una dintre priorități ar fi de a promova rolul proprietății intelectuale și a celei industriale în universități, în toate aspectele sale posibile, cum ar fi: dezvoltarea curiculei disciplinei de invenție, realizarea materialelor de predare și învățare, oferirea unor cursuri specifice de formare pentru personalul didactic și din birourile de transfer tehnologic.

Cu ocazia desfășurării acestui workshop în România, la data de 23 martie 2007, a reieșit importanța școlilor de invenție de la Iași. Astfel, Universitatea Tehnică (fostul Institut Politehnic "Gh. Asachi" Iași) se situează, în clasificarea după numărul de brevete obținute în perioada 1999-2006 a universităților din România, cu mult în frunte, cu peste 75 de brevete de invenții, surclasând puternic celelalte universități (Universitatea "Lucian Blaga" Sibiu cu 11 invenții, Universitatea din Oradea și Universitatea Tehnică Cluj- Napoca cu 10 invenții, apoi Universitatea Politehnică din București și Centrul de Cercetări pentru Tehnologii și Echipamente Industriale București cu 8 invenții, Universitatea din Craiova cu 7 invenții, Universitatea "Dunărea de Jos" Galați cu 4 invenții, după care urmează Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" Iași și Universitatea de Medicină și Farmacie Gr. T Popa Iași cu câte 3 invenții) [30].

În continuare, vor fi prezentate principalele direcții și vectori actuali de stimulare a creativității ingineresti.

4. Factori de susținere și dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică

Articolul de față este o tentativă de a aduce o rază de lumină în „zona crepusculară” ce leagă trecutul de viitor, prin prezentul contradictoriu, măcinat de prefaceri ciudate existențiale; este o tentativă de atragere a cititorului către *creația tehnică originală - izvorul real al dezvoltării*, îngropat de conservatorism și ignorat de politic, într-o ambiguitate generalizată. A sosit poate momentul coagulării unui efort general de reorganizare a creației tehnice autohtone, ca un prim pas de *relansare economică* ce depinde numai de inteligența specialiștilor noștri disipați și dezorientați în toate domeniile de activitate [18-20].

Mesajul transmis, relativ succint, a urmărit permanent inițierea distinsului cititor pentru înțelegerea creației tehnice și necesitatea ei.

Arma secretă de a pătrunde în sufletul și mintea cititorului este prezentarea normală a realității, cu date tehnice și informații reale, cu scopul spargerii *blocajului psihologic* instaurat de o educație conservatoare, austeră, în vederea deschiderii căilor de acces ale gândirii creative către viitor, cu luciditate și optimism.

Prin *structura genetică*, ca orice membru al regnului animal, omul a primit de la mama natură o “dotare tehnică” prin care se poate dezvolta, din punct de vedere fizic și intelectual însă, doar în anumite condiții.

Cu alte cuvinte, în comparație cu un computer personal, *a primit partea materială de Hard-microprocesor*, celelalte subansamble de interconectare de bună funcționare și exploatare precum și *o mică parte de Soft-instinctual de supraviețuire*.

Adevărata valoare a individului se obține prin procesul educațional de "programare", prin încărcarea continuă cu softuri din ce în ce mai performante pe întreaga durată a vieții.

Dezvoltarea societății omenеști este strâns legată de *progresul științific și tehnologic înfăptuit de oamenii creativi* din perioada respectivă pe baza cunoștințelor cantitative și calitative acumulate până în acel moment istoric. Această caracteristică a societății (progresul științific și tehnologic) poate fi reprezentată grafic, apreciată calitativ și cantitativ (spre exemplu în prezent prin produsul intern brut) ca o funcție în raport cu timpul.

Acest grafic poate fi trasat la nivel planetar, de la începuturile societății omenești până în prezent sau individual, pentru o perioadă de timp mai scurtă (o perioadă istorică bine definită, cum ar fi o civilizație anume pe o zonă geografică restrânsă).

Prezentarea la nivel global are avantajul nivelării „sincopelor” apărute pe parcursul istoriei societății omenești (molime, războaie, apariții și dispariții misterioase de civilizații, etc). Se poate trasa astfel o curbă generalizată a progresului științific și tehnologic a întregii societăți omenești de la origini până în prezent, ca o sumă ponderată pe unitatea de timp, a rezultatelor activității tuturor oamenilor de pe Terra.

Crizele economice și sociale temporare, în strânsă legătură cu cele politice, ca factori de distorsiune, acționând pe durate scurte de timp, sunt atenuate la scară globală, reprezentând noduri de tensiune, reglare, epurare și relansare economică accelerată a societății. Folosind aceeași formă grafică se poate trasa câte un grafic pentru fiecare stat sau zonă geografică. Apare însă și o mare diferență: *progresul științific și tehnologic al omenirii tinde asimptotic spre infinit* pe când, aceeași formă de grafic pentru o civilizație apărută cândva pe treptele istoriei omenirii duce la o decădere sau colaps, prin diferiți factori de influență.

O astfel de reprezentare diferențiată scoate în evidență dezvoltarea accelerată a statelor avansate *economic datorită rezultatelor cercetării științifice: descoperiri, invenții, tehnologii moderne, asimilarea rapidă a acestora în industrie, ca formă superioară de expresie a gândirii umane*. Toate acestea, prin asimilarea rapidă la nivel global, duc în mod normal și optimist, la reprezentarea grafică a progresului științific și tehnologic al întregii societăți omenești, ca o curbă ce tinde ascendent spre infinit.

Din punct de vedere autohton, noi ne putem încadra, în cel mai fericit caz, cu aproximație și indulgență, la nivelul N2. Accelerarea progresului tehnic în cele două variantele ale curebei progresului științific poate fi realizată printr-un efort de înțelegere, gândire și înțelepciune colectivă [1, 2].

Acest fenomen este posibil prin:

a. Atragerea de capital în industrie și agricultură (prin politica financiară de încurajare a I.M.M. și a marelui capital);

b. Absorbția de tehnologii moderne (prin acordarea de credite pe termen lung pe bază de planuri de afaceri viabile);

c. Dezvoltarea cu precădere a industriei de tradiție autohtonă, unde concurența la export este mai mică;

d. Absorbția rapidă a multor brevete (autohtone și cumpărate din afară) în producție, pentru creșterea calității și a competitivității pe plan intern și extern la export.

Dintre toate aceste condiții, măsuri, prezentate succint, zona de interferență a mesajului acestui articol se regăsește în ultimele trei puncte (b,c,d) printr-o strânsă interdependență.

Efortul investițional în inventica autohtonă este neglijabil, el reprezintă doar un element de voință politică de organizare lucidă a premizelor dezvoltării acestei activități și rezultatele vor apare incredibil de repede. Afirmam acestea deoarece cunoaștem potențialul de gândire al inventatorilor români, acum din păcate, aduși în stare aproape latentă, precum și capacitatea excepțională de creație a tinerei generații.

Un singur element mai lipsește din ecuație pentru ca situația să se schimbe din mers!

„Elementul Cheie” = *înlăturarea barierelor și a obstacolelor induse de politica socio-economică statală contemporană*

Pentru a susține legătura puternică dintre creativitatea tehnică în general și politica socio-economică a unui stat, reamintim cele două tipuri de creație tehnică, în funcție de maniera de finanțare: „creația tehnică ascunsă” (sub tutela marilor finanțatori privați sau de stat) și creația tehnică „la vedere” cea cu caracter general de „gândire pură”, majoritară, cu prezentare publică de piață și cu finanțare preponderentă, prin efortul profesional organizatorico-financiar al inventatorilor.

Învățământul de toate gradele oferă soft-urile pentru ”sistemul de încărcare și antrenare a memoriei” în vederea asimilării de cât mai multe informații utile și de ”programare a personalității creative” (gândirea divergentă) sau conservatoare (gândirea convergentă) a tinerei generații în ansamblul ei.

Atunci când învățământul este corect organizat în direcția dezvoltării sociale, grija pentru asigurarea creșterii nivelului de creație tehnică este asigurat; în caz contrar, conform legii fundamentare a

dezvoltării sociale, apar fenomene destabilizatoare, ca *factori perturbatori* sau *frenatori* rezultați în principal din necunoașterea fenomenului.

5. Sistemul educațional, ca soft de programare a gândirii umane

În sprijinul ideilor prezentate mai sus putem să aducem multiple argumente în calitate de martori, participanți activi la „Creația tehnică autohtonă”, ca dascăli-inventatori, cu exemple reale.

Inventica este o sursă de relansare economică practic în toate sectoarele de activitate.

Inventica este cheia de repornire a motoarelor latente, ale societății. Pentru a susține acest fapt, o să facem apel la un fenomen extrem de simplu:

Însăși denumirea de invenție: „un produs cu caracter de noutate și progres tehnic pe plan mondial” asigură elementul primordial pentru un marketing de calitate, pentru promovarea și lansarea acelui produs pe piața concurențială [17-20].

Acest element asigurat, *crează premisele*, în fiecare sector de activitate, de a *produce bunuri materiale*, unele *vandabile pe piața internă în concurență* cu produsele importate și în același timp, din același motiv, *poate oferi și asigura o deschidere pentru export*.

Din punct de vedere istoric, întotdeauna un produs nou a fost asimilat de piață în detrimentul produselor mai vechi ca model, datorită uzurii morale și nu a celei fizice.

Marea problemă este însă încrederea pieței de desfacere față de produsele noi.

Acest fenomen este legat însă de mulți factori cu caracter de politică economico-financiară de stat.

Pentru a elimina barierele induse de politici centriste, de stat “este imperios necesară realizarea unei unități de gândire pozitivă între”:

- organizațiile non-guvernamentale,
- școlile de inventică din învățământul tehnic superior,
- ministerele de resort pentru dezvoltare, cercetare științifică și învățământ de toate gradele,
- alegerea și formarea unei comisii de dezvoltare, cu un colectiv competent de cadre didactice recunoscute ca excelenți pedagogi și dezvoltatori reali ai gândirii creative, psihologi de renume, din toate stagiile

de învățământ, economiști specialiști în marketing și comerț internațional, toate acestea în vederea realizării unui adevărat plan național de înaltă ținută profesională în domeniul inventicii.

Așadar la noi este absolut necesar un *„Planul Național Unic de Dezvoltare și Promovare a Creației Tehnice”*, care ar reprezenta un prim pas spre scoaterea României din criza economică prin forțe proprii.

Acest plan trebuie să aibă în vedere: „reintroducerea acelei verigii lipsă”, care este „sistemul național real de implementare a invențiilor”, apoi „eficientizarea invențiilor” și stimularea implementării invențiilor prin reducerea taxelor pe beneficiu/profit și în cele din urmă, realizarea unui suport real pentru dinamizarea învățământului de inventică și adaptarea unor legi care să stimuleze inventica.

Legat de aceste aspecte, se știe că o invenție cu cât este mai rapid brevetată (în maxim 18 luni) și implementă, cu atât mai mult caracterul ei de noutate pe plan mondial, prin produsul realizat, aduce profit în folosul producătorului și al proprietarului de brevet, rămânând suficient loc și pentru o reducere de preț în folosul cumpărătorului și deci, în folosul societății în general.

Cu cât o invenție este mai târziu implementată cu atât ea își pierde din valoare sau din secrete, fiind depășită moral și chiar conceptual, de o noua invenție.

Singurul investitor real, în condițiile economico-sociale actuale ale țării, în domeniul inventicii și care are principalele pârghii la îndemână sa, este doar statul.

„Organizarea învățământului”

„Planul Național Unic de Dezvoltare și Promovare a Creației Tehnice” trebuie susținut de stat, care la rândul său va organiza alături de învățământul de toate gradele și școala națională de inventică din modulul de master, doctorat sau post-doc, ca învățământ interdisciplinar tehnic și psiho-socio-economic. Aceasta poate funcționa în institutele de învățământ tehnic superior, în școlile doctorale și centrele de cercetare post doctorală și alte institute de cercetare naționale pe ramuri industriale, printr-o organizare bine gândită și structurată pe bazele teoretice și practice deja existente, dezvoltate de școala de inventică ieșeană

Scopul acestui învățământ este de a asigura pe termen lung o pepinieră de inventatori; care în scurt timp să realizeze o producție de invenții noi surmontabile în economia națională și cu perspectivă imediată spre re-patentare în alte state.

Soluția este „inițierea în creația tehnică” a întregului corp profesoral din învățământul de toate gradele. Este necesară predarea conștientizată a disciplinelor astfel încât să se asigure dezvoltarea în paralel a unei gândiri creative convergente cu cea divergentă, pentru a permite o dezvoltare flexibilă a tuturor cursanților, în cadrul procesului de învățământ.

De asemenea, un rol foarte important în dezvoltarea inventicii îl are existența unei „legislații încurajatoare”, justificată prin:

- *Printr-o legislație națională bine gândită*, care să prevadă facilități reale și stimulente inventatorilor și întreprinderilor care implementează invenția, drumul către piața autohtonă și internațională a produsului inventiv este asigurat.

- *Statul poate și trebuie să fie partener* în acest demers, primind o cotă parte din profit. Metoda de cercetare și dezvoltare comunitară „DOKIA” medaliată cu aur la „Eureka 2001” poate fi scheletul perfect pentru o astfel de organizare, în care toate părțile implicate în sistem sunt câștigătoare.

- *Prin forțe proprii, folosind Statul ca girant de credite internaționale* și partener credibil în recuperarea acestora, în sprijinul și cu efortul tuturor românilor, *sunt realizabile produse competitive pe plan internațional prin aplicarea de invenții.*

- *Acest fenomen bine dirijat*, poate duce la apariția unor noi locuri de muncă (prin apariția unor ramuri noi de producție care nu aveau obiectul muncii fără acest plan), o creștere suplimentară a exporturilor și automat, un ajutor la echilibrarea balanței import-export ducând la o reală creștere economică și implicit la o creștere a nivelului de trai.

Desigur, aici nu pot fi implementate toate invențiile produse de inventatorii români, în cazul ideal; ele vor fi selectate fără iz politic, după „criteriul eficienței economice și sociale” de către specialiști în fiecare domeniu de activitate.

„A lăsa implementarea invențiilor autohtone importante la voia întâmplării, (în cel mai fericit caz pe resursele financiare ale inventatorilor)

este o greșeală fatală, din necunoaștere a fenomenului dezvoltării reale a societății de consum, ce afectează pe viitor întregul nivel de trai autohton”.

În condițiile financiare actuale nici un investitor neinițiat în locul și rolul creației tehnice în societate, nu mai investește nimic în inventică, unde riscurile declarate de răuvoitori, sunt considerate mari.

Trebuie de arătat că la ora actuală, căile legale de obținere a fondurilor de implementare pentru invenții sunt niște capcane pentru inventatori. Birocratismul, necesitatea executării unor cheltuieli înainte de decontările parcă voit întârziate, au dus în majoritatea cazurilor la situații disperate, eșecuri și faliment.

Inventatorii angrenați în astfel de situații au fost practic eliminați din domeniul creativ, în care erau super dotați, de mare randament, deturnați și transformați în administratori și economiști mediocri, de ocazie.

Aceste eșecuri i-au făcut să renunțe chiar la activitatea de creație tehnică, intrând la o activitate de rutină, mai comodă și foarte accesibilă pentru ei și mai ales sigură pentru liniștea familiilor lor.

- Repartiția socială a muncii în domeniul inventicii este o necesitate.

Este vorba în fapt de utilizarea la randamentul maxim a unor specialiști formați pentru anumite domenii de activitate, după o schemă logică firească:

- „Școlile de inventică” -specializate să producă inventatori pe domenii de specialitate (cu precădere funcționabile în învățământul tehnic superior cu tradiție în acest domeniu).
- „Inventatorul specializat dar și în colective de interdisciplinaritate” în elaborarea de invenții într-un anumit domeniu de activitate, poate produce „invenții la cerere” pentru probleme venite din producția națională sau externă.
- „Centre de implementare și verificare inginerescă” (*firme de cercetare private sau departamente de cercetare și producție interdisciplinare din învățământul tehnic superior*).

Sunt formate din specialiști în proiectare și execuție de prototipuri pe care le produc și le experimentează în strânsă colaborare cu inventatorul.

Din această colaborare directă e posibil să apară alte invenții derivate sau altele noi.

- „Producătorul atestat” -capabil să preia în franciză execuția produsului, pe bază de comandă fermă.

- „Depatamentul de parteneriat public privat pentru creație tehnică și marketing internațional” - ca și coordonator privat și de stat, ce se va ocupa pe mai departe de închiderea lanțului financiar, (posibil în formula Dokia), cu beneficiarul și ceilalți parteneri.

Aceasta formulă organizatorică la ora actuală, este cerută a fi realizată în bloc, de un singur om, inventatorul, deturnându-l de la ce știe el mai bine să facă, invenții, descalificându-l. Dacă nu reușește este declarat incompetent și găsit vinovat că a îndrăznit să gândească creativ.

În condițiile actuale este firesc ca foarte puțini inventatori să reușească implementarea unor invenții și mai ales a unor invenții de mare anvergură, de exemplu, de linii tehnologice sau robotică unde sunt necesare resurse financiare și dotari relativ importante (valori de export foarte mari).

Personal cunoaștem invenții și inventatori români care ar putea duce la o producție reală pentru export de mare anvergură.

6. Concluzii

Conform Constituțiilor multor țări, statul prin instituțiile abilitate trebuie să permită sprijinirea și stimularea activităților de creație tehnică și să găsească soluții optime de finanțare.

- Problema cea mai stridentă, în actualul context geopolitic, legată de protejarea unei idei creative capabilă de a fi surmontată tehnologic, o reprezintă necesitatea protecției diferențiate a proprietății intelectuale și a celei industriale

Din subcapitolul, intitulat „Factori de susținere și dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică”, se desprind trei idei generatoare pentru o economie complexă fiabilă, care să acopere necesitățile actuale de dezvoltare, capabilă de a se adapta flexibil și dinamic la mutațiile geopolitice și anume:

- „Legea naturală, fundamentală de dezvoltare a omului și a societății sale fără de care noi, civilizația, de pe Terra nu am exista” este capacitatea de creație a omului, dezvoltată sau pusă în valoare prin noua știință interdisciplinară, „Inventica”;

- Cei inițiați în acest domeniu, au condus și conduc la nivel suprastatal economiile, exploatând la maxim potențialul de gândire din

țările lor și mai ales *asimilând* tot ce este mai bun, aproape gratuit (cercetatori, tineri supradotați, inventatori, materii prime) din statele mai puțin dezvoltate, sub sloganul globalizării;

- Pentru o dezvoltare reală, statele mai puțin dezvoltate ar trebui să conștientizeze fenomenul la nivel de societate, prin promovarea și susținerea propriului sistem de creație tehnică prin forțe proprii, care este mult mai ieftin decât absorbția de invenții externe sau tehnologii la mâna a doua.

Referitor la sistemul educațional, ca soft de programare a gândirii umane, se desprinde următoarea idee legată de realizarea unei unități de gândire pozitivă între organizațiile non-guvernamentale, școlile de inventică din învățământul tehnic superior, ministerele de resort pentru dezvoltare, cercetare științifică și învățământ de toate gradele, care să permită dezvoltarea specializării prin școala de inventică, ca sistem interdisciplinar în modulul de master și doctorat, cu un colectiv competent de cadre didactice recunoscute ca excelenți pedagogi și dezvoltatori reali ai gândirii creative, psihologi de renume și economiști - specialiști în marketing și comerț internațional, în vederea realizării unui plan național de înaltă ținută profesională în domeniul inventicii. Acest *Plan Național Unic de Dezvoltare și Promovare a Creației Tehnice* va reprezenta un prim pas spre scoaterea României din criza economică prin forțe proprii.

Mai mult, barierele existente sau introduse artificial după 1990 în creația tehnică pot fi înlăturate prin existența unui sistem național real de implementare a invențiilor, care ar duce la o relansare economică utilizând singura forță capabilă să renască rapid și care a fost dată uitării: „INVENTICA NAȚIONALĂ”.

Referinte bibliografice

- [1] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. II.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **20**, nr. 1, 2014, in print;
- [2] Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. I.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **19**, nr. 4, 2013, pp. 82-86;
- [3] Sandu, N. Volovăț, A.V. Sandu, *Actual aspects for encouragement of technical creativity*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, nr. 3, 2010, pp. 86 – 92;

- [4] Sandu, N. Volovăț, I.G. Sandu, *The harmonization on inventions law for the protection of both the intellectual and industrial properties*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, no. 2, 2010, pp. 107 – 113;
- [5] Sandu, *Generating Factors of the Creative Process*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **15**, nr. 4, 2009, pp. 73 – 80;
- [6] Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property* (II), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 3, 2008, pp. 86 – 94;
- [7] Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property* (I), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 2, 2008, pp. 92– 97;
- [8] Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics*. (II), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 4, 2007, pp. 68 – 74;
- [9] Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics*. (I), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 3, 2007, pp. 53 – 61;
- [10] Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics*. (V), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 2, 2007, pp. 100-104;
- [11] Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics*. (IV), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 1, 2007, pp. 110 – 113;
- [12] Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics*. (III), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 4, 2006, pp. 92 - 96;
- [13] Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics*. (II), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 3, 2006, pp. 99 - 104;
- [14] Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics*. (I), **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 2, 2006, pp. 93 – 98;
- [15] Sandu, *Inventica românească reflectată în bazele internaționale de date derwent innovations index și espacenet*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 29-34;
- [16] Sandu, *Un nou atac la inventica românească*, **Creativity in European Context** (Edition by Ion SANDU), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House (ISBN 978-973-703-759-6), Iasi, 2012, pp. 249-261;
- [17] Stanila, *Relația între inventică și politic. Legătura indisolubilă dintre creativitatea tehnică, orânduirea socială și progresul tehnic*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan

- Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 21-34;
- [18] Stanila, *Inventica românească încotro?*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 45-54;
- [19] Stanila, *Exemplu de Proiect Program pentru pregătirea superioară a inginerilor prin discipline specifice INVENTICII*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 55-66;
- [20] Stanila, **Inițierea în inventica**, Ed. Cermi, Iasi, 2013;
- [21] Belous, **Inventica. Bazele creației tehnice și ale protecției industriale**, Vol.1. Inst. Politehnic Iași, 1984.
- [22] V. Belous, **Creația tehnică în construcția de mașini. Inventica**, Ed. Junimea, Iași, 1986.
- [23] V. Belous, **Manualul inventatorului. Sinteza creativă în tehnică**, Ed. Tehnică, București, 1990.
- [24] V. Belous, **Inventica**, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1992.
- [25] T. Iclănzan, H. Popa, **Inventica și ingineria valorii**, Universitatea Politehnica Timișoara, 1995.
- [26] G. Nagîț, L. Slătineanu, **Bazele creației tehnice. Îndrumar de laborator**, Ed. Universității Tehnice “Gheorghe Asachi”, Iași, 1998.
- [27] G. Nagîț, **Tehnici și metode pentru stimularea creativității**, Ed. Tehnica-Info, Chișinău, 2001.
- [28] N. Seghedin, **Analiza și sinteza structurală creativă a mecanismelor de strângere multiplă**, Ed. Tehnopress, Iași, 2002, 208 pag., ISBN 973-8048-95-8.
- [29] N. Seghedin, **Aplicații în creația tehnică**, Ed. Performantica, Iași, 2008, 200 pag
- [30] N. Seghedin (coordonator), **Cod bune practici privind diseminarea cunoștințelor de proprietate intelectuală în 7 universități din România**, Ed. Asachi, Iasi.

ASPECTE PRIVIND UN NOU PROIECT AL PLANULUI NATIONAL DE CREȘTERE ECONOMICĂ SUPLEMENTARĂ

Alexandru STANILA^{1,2}, Ion SANDU^{2,3},

¹ Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași, Facultatea de Construcții Civile și Industriale;

² Forumul Inventatorilor Români, Str. Sf. Petru Movilă, Nr. 3, Bl. L11, III/3, 700089, Iași;

³ Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași, Platforma Interdisciplinară ARHEOINVEST-
Laboratorul de Investigare Științifică și Conservare a Patrimoniului Cultural, 700506, Iași;

e-mail: alstanila@yahoo.com

Abstract: *În lucrare se prezintă o sinteză de informații privind un proiect novativ în dezvoltare sub forma unui plan național suplimentar de creștere a economiei naționale prin implicarea specializării interdisciplinare de inventică din învățământul tehnic superior. Se au în atenție aspectele importante legate de sprijinirea ideilor creative, capabile de a fi surmontate tehnologic prin crearea unui cadru optim legate de legile naționale care reglementează proprietatea intelectuală și cea industrială, reînfințarea școlilor de inventică și a sistemelor de susținere și dezvoltare a creativității ingineresti autohtone. Se prezintă principalii factori suport pentru creativitatea tehnică ca vector activ în relansarea economică, și anume: dinamizarea capacității de creație a omului prin noua știință interdisciplinară - Inventica; reducerea exploatării potențialului de creativitate de către liderii care conduc la nivel suprastatal economiile prin asimilarea din statele mai puțin dezvoltate, sub sloganul globalizării, a tot ce este mai bun și aproape gratuit (în primul rând cercetatori supradotați și inventatori tineri, materii prime, minerale și produse energointensive) și conștientizarea faptului că pentru o dezvoltare reală, statele cu economie emergentă ar trebui să promoveze și să susțină propriul sistem de creație tehnică, care este mult mai ieftin decât absorbția de invenții externe sau tehnologii la mâna a doua.*

Cuvinte cheie: *protecție intelectuală-brevet, protecție industrială-patent, inventica, specializare interdisciplinară, învățământul tehnic superior*

1. Introducere

În lucrare, pe baza experiențelor proprii, autorii au în atenție un sistem fundamental de acțiuni pentru creștere economică suplimentară a țării noastre, care este unanim acceptat pe plan mondial în multe țări dezvoltate, fiind totodată preluat de țările în curs de dezvoltare.

În acest sens, lucrarea are drept scop prezentarea unui proiect de măsuri inovative prin analiza direcțiilor de dezvoltare, a instituțiilor publice implicate (parteneri), a societăților comerciale titulare de invenții (aplicanți) și a activităților care permit dezvoltarea economică suplimentară a țării, ca

un adaos la varianta de aplicare a metodelor clasice guvernamentale.

Demersul susținut de autori are la bază acțiunii de „promovarea și dezvoltare a creației tehnice autohtone”, prin masuri pe termen scurt, mediu și lung, cu prezentarea unor activități legate de promovarea școlilor interdisciplinare de inventică din învățământul tehnic superior și de implementarea unor planuri naționale și a unor măsuri organizatorice novative.

2. Promovarea media

Pentru promovarea acestui principiu fundamental de creștere economică suplimentară, unanim recunoscut pe plan mondial, este necesară cunoașterea fenomenului de către populație și de către toți factorii de decizie ce se pot implica activ în realizarea lui.

Informarea publicului larg, dezbaterile dintre inventatori, patronate, economiști, forța politică dominantă, specialiști în sfera psihologiei creației tehnice, etc. va putea realiza un climat general de sinergie socială strict necesară, pentru organizarea rapidă, eficientă și punerea în aplicare a metodei menționate.

“Creștere economică prin creația tehnică autohtonă” este un motor suplimentar de relansare economică a țării prin mijloace proprii.

Selectarea și implementarea invențiilor autohtone valoroase este primul pas important ce trebuie făcut.

Scopul mediatizării este să trezească interesul tuturor oamenilor de creație tehnică din țară de a relansa “Campania de promovare a invențiilor românești valoroase” precum și a patronatelor pe ramuri industriale în direcția finanțării și utilizării soluțiilor tehnice autohtone noi ca pe o sursă reală de înființare a noi locuri de muncă.

Popularizarea creației tehnice autohtone este o șansă de creștere economică pentru toate întreprinderile mari și multe I.M.M-uri în particular și o creștere economică suplimentară reală a economiei naționale în general.

3. Suportul teoretic al Planului Național de Dezvoltare Economică

O invenție reprezintă, în domeniul bunurilor materiale, ca exemplu, un produs cu caracteristici tehnice de noutate și progres tehnic la nivel mondial; acest produs este vandabil la intern și mai ales la export tocmai prin aceste caracteristici, frapând prin noutate, chiar dacă este executat cu echipamente în cel mai fericit caz, la nivelul mediu mondial. Cel ce produce rezultatele unei invenții, o perioadă bună de timp, este singur pe o piață fără concurență.

3.1. Teoria inovației și creșterea economică

În literatura de specialitate, implicarea teoriei inovației în creșterea economică presupune:

- a) apariția unui bun nou;
- b) identificarea unei metode de producție mai eficiente, pentru crearea unui produs existent;
- c) descoperirea unei noi metode de organizare a desfășurării activității;
- d) descoperirea unor noi surse de materii prime;
- e) descoperirea unei piețe noi.

Școlile de invenție au drept scop, prin conținutul formării profesionale, tocmai declanșarea unui amplu proces de creație tehnică aplicativă și teoretică de marketing, în concordanță cu teoria inovației referitoare la creșterea economică.

Se știe că, dezvoltarea societății omenești este strâns legată de progresul științific și tehnologic înfăptuit de oamenii creativi din perioada respectivă pe baza cunoștințelor cantitative și calitative acumulate până în acel moment istoric. Această caracteristică a societății (progresul științific, tehnologic și social) poate fi reprezentată grafic (Fig. 1.) și apreciată calitativ și cantitativ (spre exemplu, în prezent, prin produsul intern brut) ca o funcție în raport cu timpul.

Acest grafic poate fi trasat la nivel planetar, de la începuturile societății omenеști până în prezent sau individual, pentru o perioadă de timp mai scurtă (o perioadă istorică bine definită, cum ar fi o civilizație anume pe o zonă geografică restrânsă).

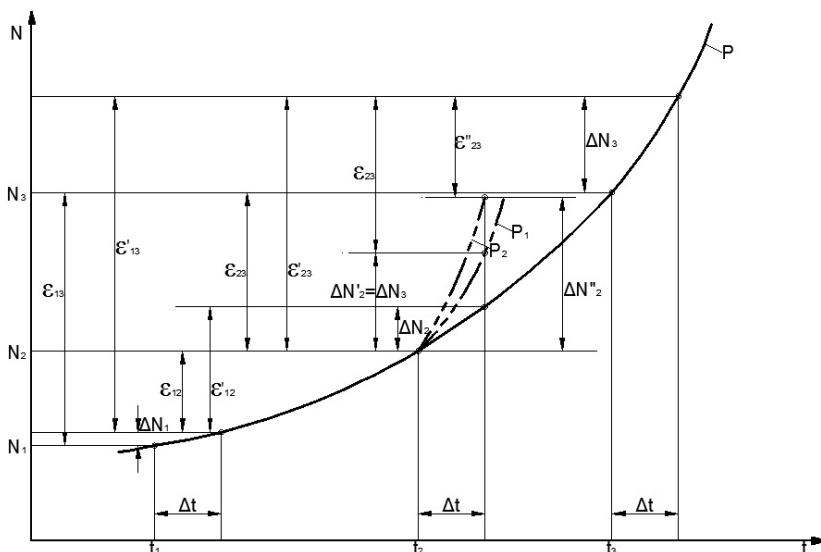


Fig. 1. Curba progresului științific, tehnologic și social al omenirii:

P = progres; N = nivelul de trai; ΔN = decalaj de nivel de trai între două state;
P1 și P2 - variante accelerate ale progresului prin creșteri economice suplimentare
ce duc la reducerea decalajelor de nivel de trai între un stat dezvoltat
și unul în curs de dezvoltare

Această curbă a progresului științific, tehnologic și social al omenirii este unanim recunoscută de specialiștii în dezvoltare.

Este unanim recunoscut pe plan mondial faptul că invențiile aplicate, în toate domeniile de activitate, reprezintă embrionii creșterii economice fără de care dezvoltarea economică și apoi progresul societății nu ar fi posibil.

Prin analiza în detaliu a acestei curbe se desprind o serie de observații, și anume:

- Fără implementarea în masă a invențiilor autohtone valoroase, existente, asigurarea condițiilor de dezvoltare intensivă a creației tehnice autohtone, fenomenul de creștere economică suplimentară și avantajele lui în economia națională nu vor exista!

- Verigile organizatorice responsabile pentru o activitate eficientă se regăsesc între toți factorii implicați în proces: programare educațională, inventatori, finanțatori, producători, distribuitori etc.

3.2. Acțiunea “factorului politic dominant”

Acesta poate accepta un “Plan Național de Creștere Economică Suplimentară”(P.N.C.E.S.), care va produce o serie de efecte benefice:

- a. o contribuție suplimentară la creșterea economică existentă;
- b. dezvoltarea în teritoriu a unor unități de producție noi sau o creștere a producției în cele consacrate prin aportul invențiilor noi;
- c. dezvoltarea de noi locuri de muncă, cu toate avantajele colaterale.

4. Repartiția socială a muncii în domeniul invenției

În cadrul P.N.C.E.S. trebuie implicați toți factorii organizatorici responsabili pentru eficientizarea activității de creație tehnică autohtonă și aplicarea unor măsuri inovative:

- a. Promovarea gândirii creative în cadrul învățământului de toate gradele.

Este vorba în fapt de formarea și utilizarea la randamentul maxim a unor specialiști pe domenii de activitate, după o schemă logică firească, prin dezvoltarea gândirii creative în toate ciclurile de învățământ cu accente puternice în învățământul tehnic superior.

- b. Înființarea, acreditarea și dezvoltarea „școlilor interdisciplinare de invenție” în învățământul tehnic superior (acestea fiind destinate să formeze inventatori pe diverse domenii de specialitate, cu precadere

functionabile în învățământul superior tehnic și cel al științelor exacte, cu tradiție);

c. Susținerea financiară și recunoașterea științifică a producției inventatorilor, printr-o legislație adecvată.

d. Înființarea și recunoașterea inventatorilor de profesie și a colectivelor de creație tehnică consacrate în elaborarea de invenții într-un anumit domeniu de activitate, la cerere pentru probleme venite din producția națională sau externă.

e. Înființarea de centre de verificare inginerescă și implementare a invențiilor noi (aceste centre pot fi firme de cercetare private sau departamente interdisciplinare de cercetare și producție din învățământul tehnic superior, incluzând specialiști în proiectare și execuție de prototipuri, în strânsă colaborare cu inventatorii).

f. Declarația și formarea firmelor de „producător atestat” - capabil să preia în franciză execuția produsului, pe baza de comandă fermă.

g. Formarea unui departament de parteneriat public privat pentru creație tehnică și marketing – ca și coordonator privat sau de stat, care se va ocupa pe mai departe de închiderea lanțului financiar (posibil în formula Dokia), cu beneficiarul și ceilalți parteneri, ca și organism diriguitor și de control a acestei activități.

Dintre măsurile pe termen scurt, cu impact imediat, dar și pe termen mediu și lung amintim următoarele:

- măsuri organizatorice fundamentale (impuse de sistemul geopolitic actual, de criza economică și decalajul nivelului de trai între statele dezvoltate ale Europei și țara noastră, cu toate efectele sale sociale (sărăcie, depopulare, pierderea cetățenilor bine pregătiți profesional, furt de inteligență etc.) se impun măsuri urgente pentru declanșarea simultană, la toate nivelele: politic, economic și social a organizării și a punerii în aplicare a acestui plan economic).

- înființarea unei Comisii Naționale de Tehnocrați, pentru aplicarea P.N.C.E.S.

Rolul comisiei este pregătirea detaliată, dezvoltarea, redactarea și aplicarea unui astfel de plan împreună cu inventatori de profesie, economiști,

cadre didactice de specialitate din învățământul superior tehnic, ingineri din toate domeniile de activitate industrială, care au realizări remarcabile în creația tehnică.

Comisia Națională de Tehnocați ar trebui să aibă următoarele sarcini precise:

- selectarea și implementarea invențiilor autohtone valoroase.
- informarea “factorului politic” cu propunerile legislative necesare în vederea organizării și susținerii P.N.C.E.S.

- înfăptuirea școlilor interdisciplinare de inventică în învățământul tehnic superior.

Aceste măsuri sunt strict necesare pentru a crea baza de susținere a conceptului de creștere economică suplimentară prin creația tehnică autohtonă.

Centrele universitare cu tradiție în domeniul creației tehnice au o datorie profesională pentru organizarea și dezvoltarea acestui concept novativ.

Terenul de aplicare al P.N.C.E.S. este în concordanță cu stadiul actual de dezvoltare al țării, având în vedere problemele sociale și de perspectivă profesională incerte a tinerei generații și necesitatea refacerii unor ramuri industriale cu tradiție.

Prin forțe proprii se vor putea asigura astfel locurile de muncă pentru cei mai dotați studenți, cercetători, cadre didactice tinere, oprind migrarea spre țări puternic industrializate. Pe orizontală, în economie, va crește și numărul de locuri de muncă indirecte în sfera serviciilor, a producției de materii prime și materiale.

Prin aplicarea acestui program novativ se acordă șansa unor generații întregi să contribuie la îmbunătățirea propriului destin.

Nu trebuie decât să găsim cele mai bune metode de acțiune.

Fără implementarea în masă a invențiilor autohtone valoroase, existente, asigurarea condițiilor de dezvoltare intensivă a creației tehnice autohtone, fenomenul de creștere economică suplimentară și avantajele lui în economia națională nu vor exista!

Referinte bibliografice

- [1] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. II.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **20**, nr. 1, 2014, in print;
- [2] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. I.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **19**, nr. 4, 2013, pp. 82-86;
- [3] I. Sandu, N. Volovăț, A.V. Sandu, *Actual aspects for encouragement of technical creativity*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, nr. 3, 2010, pp. 86 – 92;
- [4] I. Sandu, N. Volovăț, I.G. Sandu, *The harmonization on inventions law for the protection of both the intellectual and industrial properties*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, no. 2, 2010, pp. 107 – 113;
- [5] I. Sandu, *Generating Factors of the Creative Process*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **15**, nr. 4, 2009, pp. 73 – 80;
- [6] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 3, 2008, pp. 86 – 94;
- [7] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 2, 2008, pp. 92– 97;
- [8] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics. (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 4, 2007, pp. 68 – 74;
- [9] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics. (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 3, 2007, pp. 53 – 61;
- [10] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (V)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 2, 2007, pp. 100-104;

- [11] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (IV)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, **13**, nr. 1, 2007, pp. 110 – 113;
- [12] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (III)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, **12**, nr. 4, 2006, pp. 92 - 96;
- [13] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, **12**, nr. 3, 2006, pp. 99 - 104;
- [14] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chişinău, **12**, nr. 2, 2006, pp. 93 – 98;
- [15] I. Sandu, *Inventica românească reflectată în bazele internaţionale de date derwent innovations index şi espacenet*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 29-34;
- [16] I. Sandu, *Un nou atac la inventica românească*, **Creativity in European Context** (Edition by Ion SANDU), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House (ISBN 978-973-703-759-6), Iasi, 2012, pp. 249-261;
- [17] A. Stanila, *Relaţia între inventică şi politic. Legătura indisolubilă dintre creativitatea tehnică, orânduirea socială şi progresul tehnic*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 21-34;
- [18] A. Stanila, *Inventica românească încotro?*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 45-54;
- [19] A. Stanila, *Exemplu de Proiect Program pentru pregătirea superioară a inginerilor prin discipline specifice INVENTICII*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan

- Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 55-66;
- [20] A. Stanila, **Inițierea în inventica**, Ed. Cermi, Iasi, 2013;
- [21] V. Belous, **Inventica. Bazele creației tehnice și ale protecției industriale**, Vol.1. Inst. Politehnic Iași, 1984.
- [22] V. Belous, **Creația tehnică în construcția de mașini. Inventica**, Ed. Junimea, Iași, 1986.
- [23] V. Belous, **Manualul inventatorului. Sinteza creativă în tehnică**, Ed. Tehnică, București, 1990.
- [24] V. Belous, **Inventica**, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1992.
- [25] T. Iclănzan, H. Popa, **Inventica și ingineria valorii**, Universitatea Politehnică Timișoara, 1995.
- [26] G. Nagîț, L. Slătineanu, **Bazele creației tehnice. Îndrumar de laborator**, Ed. Universității Tehnice “Gheorghe Asachi”, Iași, 1998.
- [27] G. Nagîț, **Tehnici și metode pentru stimularea creativității**, Ed. Tehnica-Info, Chișinău, 2001.
- [28] N. Seghedin, **Analiza și sinteza structurală creativă a mecanismelor de strângere multiplă**, Ed. Tehnopress, Iași, 2002, 208 pag., ISBN 973-8048-95-8.
- [29] N. Seghedin, **Aplicații în creația tehnică**, Ed. Performantica, Iași, 2008, 200 pag
- [30] N. Seghedin (coordonator), **Cod bune practici privind diseminarea cunoștințelor de proprietate intelectuală în 7 universități din România**, Ed. Asachi, Iasi.

REÎNFIINȚAREA ȘCOLILOR DE INVENTICĂ CA SPECIALIZĂRI INTERDISCIPLINARE ÎN ÎNVĂȚĂMÂNTUL TEHNIC SUPERIOR

Alexandru STANILA^{1,2}, Ion SANDU^{2,3},

¹ Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași, Facultatea de Construcții Civile și Industriale;

² Forumul Inventatorilor Români, Str. Sf. Petru Movilă, Nr. 3, Bl. L11, III/3, 700089, Iași;

³ Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași, Platforma Interdisciplinară ARHEOINVEST-
Laboratorul de Investigare Științifică și Conservare a Patrimoniului Cultural, 700506, Iași;

e-mail: alstanila@yahoo.com

Abstract: *Pe baza experiențelor acumulate în ultimii 30 de ani la Univeristatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, în lucrare se prezintă, locul și rolul școlilor de inventică în învățământul tehnic superior, ca specializare interdisciplinară, de sine-stătătoare sau în modulele de Master și Doctorat. Se propune un model de programă didactică (planul de învățământ) cu disciplinele aferente pentru fiecare an de studiu, respectiv pe fiecare semestru, ținând cont de planurile de învățământ în varianta actuală, pentru Licență (4 ani), Masterat (2 ani) și Doctorat (3 ani). Se discută două variante de aplicare a unui proiect program novativ pe șase ani de studiu și unul prin “tranziție dinamică de șoc, care reprezintă o măsură de organizare pe o perioadă scurtă, cu efecte majore pe termen lung la nivel de economie națională.*

Cuvinte cheie: inventica ca știință interdisciplinară, învățământ tehnic superior, proiect program novativ, planuri de învățământ, licență, master, doctorat

1. Introducere

Până în anul 1989 în majoritatea universităților tehnice din țara noastră s-a reușit să se pună bazele unor cursuri de inventică, la nivelul anilor terminali, iar la Iași în cadrul Institutului Politehnic Gheorghe Asachi (astăzi Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi), toate facultățile aveau în programa de studiu unul sau mai multe cursuri din domeniile ingineriei și psihologiei creativității tehnico-științifice. Aceste programe, alături de consacratele cursuri “de vară” ale eminentului profesor Vitalie BELOUSOV, care începuseră încă din vacanța mare a anului 1980, au contribuit la o creștere semnificativă a ratei de brevetare a noilor soluții elaborate de studenți și specialiștii din învățământul superior și producție.

După 1990, aceste cursuri s-au mai predat la Iași și în câteva centre universitare (București, Timișoara, Craiova, Tg. Mureș etc.), în paralel cu dezvoltarea unor instituții de cercetare în domeniul inventicii și a unor centre de implementare a invențiilor, dar începând cu 1996, pe fondul impactului

negativ al taxelor mari de brevetare, introduse de OSIM prin legea invențiilor nr. 64 din 1991 și în urma schimbării sistemului actual de accesare a fondurilor pentru cercetare, apetitul pentru școlile de inventică a scăzut brusc.

Ținând cont de experiențele anterioare și de beneficiile aduse de aceste cursuri, în multe universități mai există încă dorința de reorganizare a lor. Prin scopul multiplu de formare a deprinderilor de lucru în colective interdisciplinare ale tinerilor, de stimulare a talentelor creative, de atragere spre masa de lucru, spre laborator a studenților, de a le oferi șansa “liberului albitru” în alegerea profesiei, de a fi ”unic” prin producția sa creatoare și multele altele, legate de motivațiile unei vieți consacrate unui scop lăuntric mareț, face ca acest demers de reorganizare a învățământului superior de inventică să fie bine motivat.

În acest sens, autori punctează în continuare câteva aspecte legate de perspectiva reînființării școlilor de inventică, ca specializare interdisciplinară fie prin modulele de Licență și Master, fie numai în modulul de Master din învățământul superior tehnic și cel al științelor exacte, prin prezentarea unui proiect program novativ.

2. Fixarea obiectivelor

2.1. Formarea de ingineri de producție cu calități novative

Un tânăr cu o educație profesională deschisă la: informare, documentare, sinteză de informații, căutare, promovare, implementare de noi materiale, noutăți tehnice, echipamente, utilaje, tehnologii moderne, mai eficiente decât cele cunoscute, în vederea creșterii productivității muncii, a calității, a eficienței economice într-un proces de producție în care este participant sau pe care îl conduce.

2.2. Formarea de ingineri creativi în proiectare aplicată

Tineri instruiți și hotărâți, conștienți de capacitățile lor novative, prin experiența acumulată în timpul studiilor, ce abordează curajos, cu încredere, noi teme de proiectare, prin combinarea și implementarea noutăților tehnice apărute pe plan mondial, la condițiile concrete ale beneficiarului.

2.3. Formarea de ingineri în cercetare și creație tehnică originală

Ingineri specializați prin Școala de Inventică interdisciplinară, în una sau mai multe acțiuni din lanțul demersului creativ cum ar fi: depistarea, enunțarea, rezolvarea singur sau în colectiv a problemelor de creație tehnică,

elaborarea formelor de protecție intelectuală și industrială, verificarea inginerescă, lansarea producției, etc.

2.4. Dezvoltarea cercetării științifice interdisciplinare în toate etapele de pregătire în școala de invenție

Conform acestui principiu, informațiile emise și formarea unui specialist, prin disciplinele specifice invenției, se poate face continuu și gradual-progresiv, începând cu absorbția de cunoștințe generale din domeniul de pregătire profesională, tranzitoriu opțional și ulterior obligatoriu, pentru toți absolvenții de Licență, urmată la studii de masterat, de obținerea aleasă de dezvoltare profesională pentru producție, proiectare creativă, cercetare sau de continuare a formării profesionale prin școala doctorală.

Cei mai buni studenți și absolvenți vor fi atrași în cadrul colectivelor de cercetare aplicativă interdisciplinară ca o cale firească de dezvoltare profesională.

2.5. Înființarea colectivelor de elaborare de “Invenții la cerere” ca formă superioară de exprimare a inventatorilor profesioniști consacrați

Această formă de organizare a creației tehnice este o realitate în țările dezvoltate, la marile universități, în colaborare cu producătorii de bunuri materiale.

2.6. Cursuri postuniversitare de specializare în domeniul invenției pe tot parcursul vieții

Această formă de învățământ, *face parte din programul european de pregătire profesională pe tot parcursul vieții*, vine să apropie cât mai mult problematică de producție a patronatului din industrie de Școala de invenție Interdisciplinară zonală sub efect bilateral:

- *școala de invenție asigură cursanților din industrie, în primul rând cunoștințele specifice Invenției și protecției industriale;*
- *patronatele din producția de bunuri materiale generează în sens invers, problemele reale din producție, practic teme de cercetare aplicativă, care odată rezolvate novativ asigură căile de dezvoltare a producției. Viteza de reacție a acestui fenomen este adevăratul izvor al unei creșteri economice suplimentare, un izvor al dezvoltării.*

2.7. Marketingul Creatiei Tehnice

În cadrul Școlilor de Inventică Interdisciplinară vor funcționa colective specializate pe "Marketingul Creatiei Tehnice" cu rol de sprijin al implementării, francizării și producției de invenții.

3. Criterii de necesitate

Se știe că adesea, universitățile tehnice din centrele universitare cu tradiție în domeniul creației tehnice reprezintă pilonii principali de promovare și dezvoltare a Școlilor de Inventică Interdisciplinară.

Calea de accelerare a dezvoltării economice are în atenție următoarele aspecte:

- *cea mai eficientă și directă cale de creștere economică suplimentară* a unei națiuni este organizarea și dezvoltarea creației tehnice autohtone; aceasta depinde numai de voința de organizare constientizată a învățământului în general și a învățământului tehnic superior în mod special, în vederea dezvoltării gândirii tehnice creative;

- *creșterea economică suplimentară* este embrionul dezvoltării economice urmată de progres;

- *acțiunea democratică organizată* reprezintă forma în care ne putem manifesta prin îmbunătățirea prezentului PROIECT PROGRAM NOVATIV, prin aplicarea lui în cadrul tuturor Universităților Tehnice la scară națională.

Proiectarea creativă, inovațiile, invențiile de factură autohtonă, reprezintă o importanță economică deosebită mai ales acum în plin efort de redresare economică a țării, având drept scop lansarea în producția de bunuri materiale, de soluții tehnice noi, mai eficiente, cu impact direct asupra vandabilității produselor la intern și export dar și asupra investițiilor în infrastructura națională, *în direcția unei dezvoltări durabile*.

Selectarea și pregătirea simultană a tinerilor dotați din toate facultățile și secțiile de profil, pentru o activitate de proiectare creativă, cercetare științifică, implementare tehnologică și protecție industrială, marketingul creației tehnice, *este o necesitate vitală* pentru dezvoltarea și creșterea calității rezultatelor la vedere a învățământului tehnic superior, pe bază de brevetele de invenție, recunoaștere internațională, prin participări la saloane de invenții, implementări practice în producția internă sau *export de inteligență* pe bază de contracte de cercetare științifică, invenții la comandă, etc.

O astfel de inițiativă, poate avea *efecte imediate de sinergie* asupra creșterii economice suplimentare a economiei *pe plan local și național*.

Aplicarea rapidă și eficientă a acestor acțiuni se realizează prin :

a. *Depășirea crizei de timp în luarea deciziilor organizatorice* (Luarea unor decizii importante, cu efecte vizibile majore, în inventică, se măsoară în ani, ca unități de timp. Pentru luarea deciziilor organizatorice, se va ține cont de maniera de organizare a planurilor de învățământ în varianta actuală, de Licență (4 ani), Masterat (2 ani), Doctorat (3 ani) în concordanță cu posibilitățile reale de modificare a planurilor de învățământ într-o variantă flexibilă, de tranzit, până la implementarea constantă și permanentă. Acum este momentul de a lua o decizie favorabilă, “măine” are valoarea de minim un an, ceea ce înseamnă o pierdere reală, de neevaluat, a unei generații de studenți neinstruiți în direcția creației tehnice și implicit, pierderea șansei lor de a înțelege și promova rezultatele “Inventicii”.

b. *Principiul fundamental de pregătire profesională prin continuitate și perseverență* (Un tânăr cursant poate fi “programat eficient” pentru a deveni novativ, conform proiectului, dacă în timpul perioadei de școlarizare este supus constant și simultan în cadrul procesului de învățământ, la *acțiuni cognitive și creative*; acestea au rolul să stimuleze pasiunea către noutate și creație tehnică în general, ca factor psihologic determinant în formarea unui inginer specialist capabil să se dezvolte în cele trei direcții prioritare: producție, proiectare și cercetare creativa, prin dezvoltarea simultană a gândirii convergente cu cea divergentă.

c. *Principiul de necesitate și al egalității de șanse* (Cunoștințele despre proiectare creativă și protecție intelectuală *sunt necesare* oricărui absolvent de învățământ tehnic superior, de cultură generală, *prin simpla denumire de “inginer”*. Servirea obligatorie a informațiilor din domeniu o decid factorii de răspundere organizatorică a învățământului tehnic superior, absorbția de cunoștințe depinde de fiecare cursant și este pornită de la obținerea minimală, până la valoarea maximă, în funcție de nivelul sau de aspirație profesională.

4. Programarea educațională în învățământul tehnic superior prin: “Școala de Inventică Interdisciplinară”

4.1. Principiul de funcționare prin organizare novativă cu activare fără cheltuieli suplimentare

Dezvoltarea creativității tehnice în învățământul tehnic superior sub responsabilitatea organizată a unor “*Școli de Inventică Interdisciplinară*” reprezintă cel mai important factor care trebuie de urgență organizat și implementat.

Aceste școli implementate, *reprezintă baza de susținere* a conceptului de *creștere economică suplimentară* prin creația tehnică autohtonă.

Formarea unui inginer modern, deschis la o pregătire profesională competitivă, ancorată în contemporaneitate, cu spirit novativ, necesită o perioadă lungă de timp de pregătire, continuu și perseverent, ca și formarea campionilor în sportul de performanță.

Conceptul de creștere economică suplimentară prin organizarea activității de creație tehnică autohtonă presupune intervenții simple și eficiente mai ales în cadrul învățământului tehnic superior, fără cheltuieli suplimentare.

4.2. Măsuri organizatorice importante

4.2.1. Școala de inventică interdisciplinară statutară

Prima măsură organizatorică imediată este luarea deciziei de înființare a acestor școli de inventică în universitățile tehnice cu tradiție în acest domeniu.

Schema organizatorică simplă, de departament multidisciplinar, cu caracter dual care va cuprinde toate cadrele didactice și de cercetare pe domeniul disciplinelor specifice promovării și dezvoltării creației tehnice originale; caracterul dual se regăsește prin activarea cadrelor didactice în cadrul departamentelor de bază în care sau format profesional și suplimentar în departamentul multidisciplinar de creație tehnică.

După o perioadă de timp experimentală este posibilă o mai bună reorganizare.

Scopul departamentului este:

- *de a forma schema organizatorică, colectivele de cadre didactice pe facultăți și departamente, până la nivel de discipline de specialitate, disponibile de a activa și instrui, în acest domeniu.*

- *de a elabora și aplica programele analitice și fișele de disciplină necesare de a fi implementate la fiecare facultate în parte, în funcție de specificul fiecăreia;*

- *de a organiza cursuri postuniversitare de specializare a cadrelor didactice tinere ca Formatori de ingineri specialiști pe domeniul: "Creației tehnice – ca proprietate intelectuală și al protecției industriale în urma implementării" pentru absorbția activă a acestora în dezvoltarea colectivelor didactice și de cercetare interdisciplinare a școlii de inventică;*

- *de a organiza activitatea de cercetare științifică interdisciplinară în ansamblul ei, în direcția finalizării problemelor de creație tehnică proprie precum și acelea ce vin din sectoarele economice, prin protecție industrială și implementare în producție;*

- *de a selecta studenții și cadrele didactice tinere* cu reale aptitudini în domeniul creației tehnice, promovarea, repartizarea lor pe colective de creație tehnică aplicativă, pe bază de contracte de cercetare sau pentru rezolvarea unor probleme de cercetare internă a școlii de inventică.

Legat de aceste aspecte există o observație: *principala sursă de dezvoltare, de creștere a numărului și a valorii aplicative a propunerilor de brevete de invenție o reprezintă **interdisciplinaritatea**. Formarea echipelor interdisciplinare de proiectare creativă a unor soluții tehnice brevetabile, din orice domeniu, este cheia succesului pentru trecerea de la ideie la proiectare, prototip, experiment, franciza și apoi produs vandabil pe piața liber. Din acest moment se poate cuantifica real o creștere economică suplimentară. Acest fenomen, bine mediatizat, va duce la câștigarea încrederii guvernamentale, a patronatului, a camerelor de comerț și industrie, având ca efect fenomene de finanțare a cercetării în domeniul creației tehnice. **Se pot da exemple concrete că acest proces deja a început.***

Atenție: *fără o coordonare lucidă, științifică, a întregului proces de creație tehnică de la formare, creație efectivă, susținere, implementare în producție, marketing internațional, vânzare, rezultatele de creștere economică suplimentară nu pot fi semnificative.*

4.2.2. Discipline noi pregătitoare pentru primii ani și de valorificare a potențialului creativ în anii terminali

În vederea cunoașterii în masă a relației dintre necesitatea formării gândirii creative, învățarea comprehensivă, informarea științifică și dezvoltarea personalității noului inginer novativ este necesară introducerea unor discipline moderne de formare profesională, aplicând principii pedagogice fundamentale cu rezultate recunoscute în domeniu:

- *Principiul obligativității asimilării cunoștințelor* aplicat și în domeniul novativ. Principiul de obligativitate a fost principiul fundamental în învățământ până la intrarea cursanților în învățământul superior. Acest principiu este singurul perceput cu seriozitate de studenți în pregătirea lor profesională; variantele de “disciplină opțională” sau “liber aleasă” creează disfuncții de continuitate și lipsă de randament.
- *Formarea profesională pe toată durata studiilor* universitare și postuniversitare, într-un proces dinamic-progresiv; de recomandat, este asimilarea de informații directe, cognitiv-reproductive (gândire convergentă) în primul semestru al unui an de studii și revenirea asupra lor în semestrul următor prin aplicații practice, de gândire divergentă-creativă.

- *Aplicarea principiului de comprehensiune a informațiilor în pregătirea profesională* - în procesul de instruire se vor utiliza permanent cunoștințele profesionale esențiale înțelese, asimilate în anii precedenți, la disciplinele de inventică și de specialitate; lucrările practice, studiile de caz, în care analiza și sinteza informațiilor reprezintă baza de pornire într-un demers creativ, vor realiza fixarea comprehensivă a cunoștințelor ce vor putea fi utilizate cu mai multă eficiență în producție, proiectare sau cercetare, de către viitorii ingineri.
- *Selecția permanentă a cursanților* pe baza rezultatelor în domeniul gândirii creative; rezultatele profesionale obținute la verificările anuale din domeniu cât și calitățile novative depistate pe bază de teste de creație tehnică, permit selecția și promovarea cursanților în grupuri organizate de creație tehnică.

Formarea inginerilor novativi presupune asimilarea progresivă a unor cunoștințe teoretice și practice specifice formării și dezvoltării gândirii tehnice creative, urmând trei faze distincte:

Faza 1 - în primii doi ani de studii sunt fixate discipline de pregătire psihologică, de dezvoltare a gândirii creative tehnice și de asimilare comprehensivă a informațiilor de la disciplinele de specialitate.

Faza 2 - începând din anul trei de studii, în plină formare profesională tehnică, începe programarea utilizării cunoștințelor în direcția proiectării creative, a creației tehnice originale.

Faza 3 - preselecția studenților talentați începând încă din anul III studii de licență, până la selecția și formarea unor inventatori specializați, în timpul sau la finalizarea pregătirii profesionale de master și doctorat, prin activități aplicative de creație tehnică.

Faza 4 - integrarea valorică a tinerilor inventatori în echipele de creație tehnică interdisciplinară ce vor funcționa în cadrul Școlilor de Inventică sau în societăți comerciale specializate.

Studii de Licență

Anul I. Psihologia creației tehnice

Scop: pregătirea psihologică în direcția gândirii creative

Sem. 1: 2 ore curs/săpt, **Sem. 2:** 1 oră de aplicații/săpt.

- Istoria dezvoltării gândirii umane;
- Locul și rolul creației tehnice în dezvoltarea umanității;
- Studii de caz, invenții celebre;
- Forme de manifestare a gândirii umane;
- Educarea și dezvoltarea gândirii creative contemporane;

- Rolul combinării indisolubile a gândirii convergente cu cea divergentă, creativă;
- Deschiderea orizontului superior de aspirație către învățare și cercetare;
- Aplicații-Metode psihologice de creație tehnică.

Anul II. Metode științifice de informare și asimilare a cunoștințelor

Scop: dezvoltarea deprinderilor de informare științifică comprehensivă și utilizarea informațiilor

Sem. 3: 2 ore curs/săpt, **Sem. 4:** 2 ore aplicații/săptămână

- Metode științifice de informare;
- Sinteza informațiilor pe un domeniu, criterii de comparație;
- Formarea deprinderilor de informare comprehensivă;
- Înțelegerea fenomenelor fundamentale într-un domeniu;
- Depistarea căilor de progres tehnic prin informare;
- Utilizarea informațiilor actuale ca baze de date active pentru creație tehnică;
- Aplicații-Studii de caz pe primele discipline de cultură generală sau de specialitate studiate.

Anul III. Bazele creației tehnice

Scop: formarea deprinderilor de aplicare a metodelor de cercetare creativă

Sem. 5: 2 ore curs/săpt, **Sem. 6:** 2 ore aplicații/săptămână

- Locul și rolul creației tehnice în economia națională;
- Forme de manifestare a creației tehnice;
- Etapele creației tehnice;
- Tehnici și metode clasice de creație tehnică originală;
- Generarea unui demers informativ pe un domeniu studiat;
- Depistarea problemelor de creație tehnică în domeniul ales;
- Aplicații-Demersuri creative în rezolvarea problemelor de creație tehnică.

Anul IV. Metode aplicative logic determinate de creație tehnică

Scop: inițierea directă a cursanților în creația tehnică originală

Sem. 7: 1 ora curs/săpt+2 ore de lucrări/săpt și **Sem. 8:** 4 ore aplicații/săptămână

- Prelucrarea informațiilor, prin elaborarea “Diagramelor de idei”;
- Sinteza informațiilor, prin elaborarea “Matricile morfologice spațiale de idei”;
- Analiza multicriterială a informațiilor “XD CRITERIAL”;

- Selectarea informațiilor utile creației tehnice pe domeniile cercetate;
- Analiza statistică a ideilor;
- Depistarea științifică a direcțiilor de cercetare pe un domeniu;
- Generarea problemelor reale de creație tehnică și demersuri de rezolvare;
- Aplicații -Studiu de caz comparative pe temă de licență, în colaborare cu cadrele didactice îndrumatoare.

Studii de Master

Anul I Managementul afacerilor în creația tehnică aplicativă

Scop: *Cunoașterea formelor de organizare aplicativă a cercetării științifice*

Sem. 1M și **Sem. 2M**, 2 ore curs/săpt, 4 ore cercetare aplicativă/săptămână

- Organizarea cercetării științifice;
- Alegerea unui domeniu de cercetare pentru finalizarea studiilor de masterat;
- Analiza și sinteza informațiilor pe domeniul ales;
- Depistarea direcțiilor de dezvoltare a temei de cercetare;
- Depistarea problemelor de creație tehnică;
- Generarea unor soluții posibile probabile de rezolvare a temei;
- Planul de afaceri al dezvoltării temei, oferta de piață;
- Aplicații-Studiu de creație tehnică pe tema de masterat.

Anul II Protecția industrială și verificarea inginerescă

Scop: *studierea finalizării temelor de cercetare*

Sem. 3M 1 ora curs/săpt, 6 ore cercetare/săpt.; **Sem. 4M** 8 ore cercetare/săptămână.

- Forme și metode de protecție industrială și intelectuală;
- Studiu de proiectare creativă pe tema de masterat;
- Analiza de protecție industrială și intelectuală asupra temei de masterat;
- Studii de verificare inginerescă aplicativă;
- Selectarea elementelor novative în vederea protecției lor;
- Formularea unor cereri de protecție intelectuală și industrială;
- Ofertarea produselor novative în industrie;
- Aplicații-studiu de caz aplicativ, până la forma de finalizare în tema de disertație.

4.2.3. Adaptarea predării la disciplinele de specialitate în direcția dezvoltării gândirii creative

Pentru dezvoltarea gândirii divergente, creative în faza de asimilare a cunoștințelor la disciplinele de specialitate, *este necesară colaborarea tuturor cadrelor didactice* din învățământul superior. În acest context, cu un foarte mic efort, în procesul de predare a cunoștințelor, se poate pune în aplicare principiul dezvoltării gândirii creative prin *dezvoltarea analizei valorice multicriteriale*; prezentarea impusă a stadiului actual cunoscut al fenomenelor, materialelor, metodelor, tehnologiilor, etc., într-o manieră realistă, cu avantaje și dezavantaje, cu evaluare de dezvoltare posibilă probabilă spre viitor, multicriterial, canalizează deja gândirea creativă a cursantului dar și a cadrului didactic, spre găsirea căilor de urmat în depistarea soluțiilor de dezvoltare spre viitor; (în sensul permisiv ca la o întrebare unică, să fie analizate mai multe răspunsuri posibile probabile a fi corecte, în funcție de tipurile de cazuri concrete). Modul de aplicare al acestui principiu fundamental se va adopta de comun acord cu titularii de discipline.

Cunoștințele asimilate în cadrul școlii de inventică vor asigura premisele formării unor tineri ingineri capabili de a se dezvolta profesional în următoarele direcții principale de activitate: *producție, proiectare creativa si creație tehnică originală*; dintre cei mai buni absolvenți, o parte se pot dezvolta în continuare profesional prin studii doctorale, cu teme novative, ale căror rezultate pot fi asimilate în industrie.

4.2.4. Valorificarea novativă a cunoștințelor prin confruntări profesionale valorice

În cadrul disciplinelor de specialitate specifice inventicii, în colaborare cu cadrele didactice de specialitate, prin probele practice abordate, pot fi elaborate organizat, folosind în bună parte timpul de studiu alocat, lucrări științifice cu caracter studentesc, idei novative de cercetare, soluții tehnice de perspectivă, propuneri de invenții, etc.

Toate aceste forme de produse tehnice creative trebuie aduse la cunoștința colegilor, cadrelor didactice, a publicului larg prin mijloacele de informare în masă și mai ales, direct potențialilor beneficiari. Această formă de acțiune este singura cale reală care poate atrage sponsori, colaboratori în finanțarea privată a cercetării creative.

Pentru a atrage un potențial beneficiar trebuie mai întâi să fii în posesia unei baze de date de discuție, realizată printr-o cercetare preliminară, de principiu. O estimare valorică a finanțării, un mic plan de afaceri, poate

aduce chiar din această fază un finanțator, potențial producător sau beneficiar direct al temei de cercetare prezentată.

Formele organizatorice consacrate sunt: cercurile științifice studențești, mese rotunde, conferințe naționale și internaționale, saloanele naționale și internaționale de invenții, etc.

Participarea la aceste manifestări este esențială și reprezintă un prim pas spre o forma de finanțare și de atragere a atenției asupra fenomenului generat de “Școala de Inventică Interdisciplinară” în direcția “Creșterii economice Suplimentare”.

4.2.5. Selecția internă și marketingul avansat al produselor novative

Cele mai valoroase soluții tehnice vor fi depuse spre brevetare la OSIM și promovate la saloanele interne și externe de creație tehnică. Compartimentul de marketing al “Școlii de inventică” va evalua valoarea de aplicare și impactul economic al aplicării invenției. Se va trece la promovarea directă a produsului novativ la potențialii investitori și beneficiari pentru finanțarea verificării ingineresti.

Toate activitățile de brevetare, verificare inginerască, acordarea de franciză, comenzile de rezolvare a noilor probleme de creație, acordarea de asistență tehnică vor fi activități cu caracter economic de încurajare a colectivelor de autori, activități de autofinanțare prin mijloace proprii.

4.2.6. Laboratoare de verificare inginerască

În cadrul Universității tehnice există de regula laboratoare didactice și de cercetare în care colectivele de elaborare a soluțiilor tehnice noi se pot implica direct la rezolvarea parțială sau totală a prototipurilor, mai ales prin valorificarea fenomenului de colaborare interdisciplinară.

Există și o variantă eficientă de verificare inginerască prin care colectivele de autori, pot colabora direct cu firme din producție, în asociere, la realizarea prototipurilor, experimentarea lor, prin acordarea directă a drepturilor de utilizare a rezultatelor cercetării firmelor implicate în acest proces.

4.2.7. Francizarea produselor novative

Prototipurile realizate și experimentate pot reprezenta baza de pornire a unei acțiuni de acordare de franciză în producția de serie mare. Vânzarile de franciza sau alte forme de valorificare a invențiilor reprezintă o sursă

reala de dezvoltare a unor colective de cercetare, prin autofinanțare departamentală.

4.2.8. Asistența tehnică în producție

Echipele de inventatori vor asigura în continuare asistența tehnică de specialitate producătorilor, pentru eventuale mici rectificări, punându-se bazele unei colaborări de lungă durată în folosul ambelor părți.

5. Analiza Momentului Zero

5.1. Resurse umane

Din tradiționala școală de inventică națională, mai exista încă o bază de pornire, formată din inventatori și cadre didactice cu experiență în domeniu care, datorită vârstei, mai pot acționa eficient în următorii cinci-zece ani. În acest interval de timp pot fi instruite și formate cadre tinere ce pot asigura cu succes continuitatea acestei activități spre viitor.

În acest context este necesar de urgență elaborarea unui studiu asupra resurselor umane pentru fiecare facultate în parte și definitivarea unui: *“Plan de formare profesională postuniversitară în domeniul Inventicii”*.

Acest plan va cuprinde două direcții principale:

- a) **Cursuri post universitare de formare profesională în domeniul “Inventicii”** necesar cadrelor didactice tinere interesate de acest domeniu de activitate și care nu au beneficiat de o pregătire profesională în acest sens în timpul studiilor universitare.
- b) **Cursuri de psihopedagogie privind tehnici și metode de predare în direcția dezvoltării gândirii creative a studenților în cadrul disciplinelor de specialitate”**.

Aceste cursuri pot fi realizate pe plan intern cu ajutorul specialiștilor în domeniu.

6. Analiza obținerilor

Pentru o analiză eficientă a situației existente de promovare sau nu a prezentului “Proiect Program Novativ” au fost alese trei obțineri distincte :

a. Varianta zero (de a nu se porni acest program) *Aceasta obținere presupune o renunțare la forma organizată, unitară, de transmitere a informațiilor de formare a specialiștilor în direcția dezvoltării gândirii creative în producție, proiectare, cercetare, precum și de cultură generală privind protecția și formele de proprietate intelectuală.*

Dezvoltarea cu precădere a gândirii divergente, cognitiv-reproductive, a conservatorismului, îngreunează deschiderea specialiștilor către asimilarea și dezvoltarea unor tehnologii moderne și blochează inconștient o dezvoltare firească, conștientă, către noutăți tehnice eficiente și cu atât mai mult, către creația tehnică originală, fenomen dublat de necunoașterea drepturilor de proprietate intelectuală.

Stadiul actual de dezvoltare a țării, problemele sociale și de perspectivă profesională incertă a tinerei generații, reprezintă o realitate care impune totuși luarea unor măsuri de creștere a încrederii tineretului în viitor. Acest program asigură prin forțe proprii locurile de munca pentru cei mai dotați studenți, cercetători, câștiguri suplimentare pentru cadrele didactice implicate în “Școala de inventică interdisciplinară”, iar pentru ceilalți absolvenți o șansă mai mare de realizare profesională, comparativ cu generațiile mai vechi.

b. Varianta nr. 1 Tranziție lentă = IMPLEMENTARE în 5 ANI (se pierde de la instruire studenții din cinci generații, etapa de așteptare în timp, până la introducerea treptată, cronologică, a prezentului “Proiect Program” conform metodologiei legale privind intervențiile posibile în planurile de învățământ).

Această variantă presupune pornirea Proiectului Program, treptat, eșalonat, direct prin planul de învățământ pentru promoția de studii de licență, cel mai devreme, promoția 2014-2018.

Încă din primul an de studiu trebuie începută pregătirea profesională prin “**Introducerea unui set de discipline noi” specifice Inventicii**, așa cum au fost prezentate la punctul 3.2.2.

Avantaje:

- avantajele acestei variante ar fi legate doar de un timp suficient de pregătire a resurselor umane și de eliminare a stresului organizatoric de pornire imediată (“Plan de formare profesională post universitară în domeniul Inventicii”).

Dezavantaje:

- ar fi eliminarea din start, conștient, a *principiului egalității de șanse* pentru cinci generații de absolvenți (2015, 2016, 2017, 2018, 2019) care nu vor putea beneficia în extremis de cunoștințele pe care programul dorește să le implementeze;
- diluarea participării și implicării cadrelor didactice cu experiență în domeniu la program, datorită vârstei înaintate.

- primele rezultate notabile nu pot apare decât după patru, cinci ani, când studenții instruiți vor ajunge în anii mari de studiu și își pot valorifica cunoștințele asimilate.

c. Varianta nr. 2 *Aplicarea Proiectului Program Novativ prin: “Tranziție dinamică de șoc”*
reprezintă o măsură de organizare pe termen scurt cu efecte majore pe termen lung la nivel de economie națională.

Realizarea demersului se face printr-un *termenul de implementare de un an* pentru cursuri opționale și apoi în următorii trei ani pentru disciplinele fundamentale.

Această variantă organizatorică presupune, pe scurt, introducerea simultană, la toate formele de învățământ, “Proiectul program novativ” pe bază de programe temporare, de tranziție de șoc.

Tranziția de șoc presupune selecția naturală a studenților deschiși către creația tehnică, capabili să înțeleagă un volum mare de cunoștințe de sinteză într-un interval minim de timp.

Acest fenomen presupune, aplicarea într-un singur an, simultan la toți anii de studiu, a unor programe analitice de șoc diferențiat, prin sinteza informațiilor necesare de asimilat, dintr-un an, doi, trei, patru sau cinci ani din varianta normală de pregătire a unui inginer novativ, într-un singur an; apoi se aplică programa disciplinelor prevăzute clasic, în varianta lentă.

Pornirea Proiectului Program, într-o varianta tranzitorie, *prin tranziție dinamică de șoc*, simultan pentru toate stadiile de pregătire, Licență, Master și Studii Doctorale, înlătură dezavantajele “tranziției lente”, aducând rezultate pozitive vizibile începând cu primul an de implementare. Oportunitatea acestei variante se bazează pe selecția nativă a studenților dintr-un an de studiu și pe capacitatea de diminuare psihică a efortului sub imboldul pasiunii în asimilarea unor sinteze de informații. Efortul este mai mare la studenții din anii terminali întrucât metoda aplicată asigură condițiile de a valorifica macar parțial potențialul creativ estimat la mai multe generații de studenți.

Varianta de start a proiectului program, fără timpi de așteptare, va avea efecte pozitive, recuperatorii și asupra cursanților ce în momentul de față au depășit anul I Studiu de licență.

În acest context varianta de tranziție de șoc are un efect pozitiv de formare profesională asupra tuturor generațiilor de studenți aflați la studii de licență, masterat și asupra inginerilor promovați în Școala Doctorală.

Apare însă un mare impediment de organizare și anume imposibilitatea legală de introducere a unor cursuri noi cu caracter de disciplină fundamentală pe parcursul studiilor, datorită contractelor inițiale de

școlarizare cu efect de blocaj de patru ani la studii de Licență și doi ani la Master.

Solutia reala este varianta temporară de discipline opționale.

Cursuri opționale pot fi promovate prin explicarea studenților că ele sunt necesare în continuarea eficientă a studiilor prin Master și dezvoltarea profesională spre formarea profesională de ingineri novativi în producție, proiectare creativă, cercetare și prin “Studii doctorale”. Aceste cursuri vor putea deveni DF după patru ani de aplicare a programului. Până atunci ne putem mulțumi cu rezultatele tranzitorii, oricum mai bune decât așteptarea de implementare lentă, “firească”.

Efortul principal apare în realizarea unor programe analitice pentru discipline de tranziție, valabile doar un an universitar cu eficiență maximă. Ținând cont de caracterul opțional, de interes, curiozitate, capacitatea de absorbție a informațiilor este mai accentuată iar efectul poate fi maxim posibil.

Această variantă de acțiune, din punct de vedere pedagogic este un compromis, o încercare de a instrui rapid și a dirija eficient, către scopul propus, a unui număr cât mai mare de studenți. Un rol important în obținerea unor rezultate palpabile îl reprezintă, pregătirea profesională a studenților până la momentul respectiv și dăruirea cadrelor didactice titulare a disciplinelor de tranziție.

În aceste condiții anul I Licență funcționează normal, pe programele analitice arătate, pe discipline fundamentale, Anii 2L, 3L, 4L, 1M, 2M vor funcționa pe DO.

Program novativ prin tranziție dinamică de șoc Studii de Licență

Anul I. Psihologia creației tehnice

Sem. 1, 2 ore curs/săpt, **Sem. 2:** 1 oră de aplicații/săpt.

- Istoria dezvoltării gândirii umane
- Locul și rolul creației tehnice în dezvoltarea umanității
- Studii de caz, invenții celebre
- Forma de manifestare a gândirii umane
- Educarea și dezvoltarea gândirii creative contemporane
- Rolul combinării indisolubile a gândirii convergente cu cea divergentă, creativă
- Deschiderea orizontului superior de aspirație către învățare și cercetare
- Aplicații-Studii de caz pe primele discipline de cultură generală sau de specialitate studiate

Anul II Asimilarea științifică a informațiilor și psihologia creației

Sem. 3, 2 ore curs/săpt, **Sem. 4:** 2 ore aplicații/săpt.

- Istoria dezvoltării gândirii umane și rolul creației tehnice
- Forme de manifestare a gândirii, educarea gândirii creative
- Deschiderea orizontului superior de aspirație, informarea comprensivă
- Fenomene fundamentale, căile de acces la progresul tehnic
- Depistarea căilor de progres tehnic prin informare
- Utilizarea informațiilor actuale ca bancă de date activă pentru creație tehnică
- Studii de caz pe primele discipline de specialitate

Anul III. Informarea științifică și bazele creației tehnice

Sem. 5: 2 ore curs/săpt, **Sem. 6:** 2 ore aplicații/săpt.

- Istoria dezvoltării gândirii umane și rolul creației tehnice
- Educarea informațională în dezvoltarea gândirii creative
- Sinteza informațională științifică comprensivă
- Etapele creației tehnice
- Tehnici și metode clasice de creație tehnică
- Depistarea problemelor de creație tehnică în domeniul ales
- Demersuri creative în rezolvarea problemelor de creație tehnică

Anul IV. Curs intensiv de creație tehnică

Sem.7: 1 ora curs/săpt+2ore de lucrări/săpt și **Sem. 8:** 4ore aplicații/săpt.

- Forme de dezvoltare și manifestare a gândirii creative
- Etapele creației tehnice
- Analiza multicriterială XD
- Sinteza informațională pe domenii de cercetare
- Analiza statistică a ideilor
- Depistarea științifică a direcțiilor de cercetare pe un domeniu
- Generarea problemelor reale de creație tehnică
- Studiu de caz pe tema de licență în colaborare cu cadrele didactice

Studii de Master

Anul I M. Curs intensiv de creație tehnică

Sem. 1M și **Sem. 2M:** 2 ore curs/săpt, 4ore cercetare aplicativă/săptămână

- Forme de dezvoltare și manifestare a gândirii creative
- Etapele creației tehnice
- Analiza multicriterială XD
- Sinteza informațională pe domenii de cercetare

- Analiza statistica a ideilor
- Depistarea stiintifică a direcțiilor de cercetare pe un domeniu
- Generarea problemelor reale de creație tehnică
- Studiu de creație tehnică pe tema de masterat

Anul II M. Creația tehnică și managementul afacerilor

Sem. 3M: 1 ora curs/săpt, 6 ore cercetare/săpt.; **Sem. 4M:** 8 ore cercetare /săptămână

- Forme de dezvoltare și manifestare a gândirii creative
- Sinteza informatională și etapele creației tehnice
- Analiza și sinteza informațiilor
- Studiu de creație tehnică pe tema de masterat
- Selectarea elementelor novative în vederea protecției lor
- Formularea unor cereri de protecție intelectuală și industrială
- Ofertarea produselor novative în industrie.

Observații: Cursurile din anul I și II Master ar trebui să fie obligatorii pentru pregătirea tinerilor din primii doi ani din școala doctorală.

7. Varianta cu eficiență maximă este Varianta de tranziție dinamică de șoc

Implementarea prezentului Proiect Program, prezentat pe scurt, permite o dezvoltare rapidă și eficientă de noi generații de ingineri, capabili de susținerea unei dezvoltări durabile prin noile calități dezvoltate de disciplinele de specialitate specifice “Inventicii”, mai ales prin combinarea armonioasă a gândirii convergente cu cea divergentă în toate sectoarele de activitate, producție, proiectare și creație tehnică.

7.1 Rolul Școlilor de Inventică în economia națională

Școlile de Inventică Multidisciplinare implementate, reprezintă baza de susținere a conceptului de creștere economică suplimentară prin creația tehnică autohtonă.

Formarea unui inginer modern, deschis la o pregătire profesională competitivă, ancorată în contemporaneitate, cu spirit novativ, necesită o perioadă lungă de timp, continuu și perseverent, ca și formarea campionilor în sportul de performanță.

Înființarea școlilor de inventică la nivel național duce la apariția următoarelor fenomene:

- **Formarea de ingineri de producție cu calități novative**

Un tânăr cu o educație profesională deschisă la: informare, documentare, sinteză de informații, căutare, promovare, implementare de noi materiale, noutăți tehnice, echipamente, utilaje, tehnologii moderne, mai eficiente decât cele cunoscute, în vederea creșterii productivității muncii, a calității, a eficienței economice într-un proces de producție în care este participant sau pe care îl conduce.

- **Formarea de ingineri creativi în proiectare aplicată**

Tineri instruiți și hotărâți, conștienți de capacitățile lor novative, prin experiența acumulată în timpul studiilor, ce abordează curajos, cu încredere, noi teme de proiectare, prin combinarea și implementarea noutăților tehnice apărute pe plan mondial, la condițiile concrete ale beneficiarului.

- **Formarea de ingineri în cercetare și creație tehnică originală**

Ingineri specializați prin Școala de Inventică interdisciplinară, în una sau mai multe acțiuni din lanțul demersului creativ cum ar fi: depistarea, enunțarea, rezolvarea singur sau în colectiv a problemelor de creație tehnică, elaborarea formelor de protecție intelectuală și industriaa, verificarea inginerescă, lansare producție, etc.

- **Dezvoltarea cercetării științifice interdisciplinare în toate etapele de pregătire în școala de inventică**

Conform acestui principiu, informațiile emise și formarea unui specialist, prin disciplinele specifice inventicii, se poate face continuu și gradual-progresiv, începând cu absorbția de cunoștințe generale din domeniul de pregătire profesională, tranzitoriu opțional și ulterior obligatoriu, pentru toți absolvenții de Licență, urmată la studii de masterat, de obținerea aleasă de dezvoltare profesională pentru producție, proiectare creativă, cercetare sau de continuare a formării profesionale prin școala doctorală.

Cei mai buni studenți și absolvenți vor fi atrași în cadrul colectivelor de cercetare aplicativă interdisciplinară, ca o cale firească de dezvoltare profesională.

- **Înființarea colectivelor de elaborare de “Invenții la cerere” ca formă superioară de exprimare a inventatorilor profesioniști consacrați**

Această formă de organizare a creației tehnice este o realitate în țările dezvoltate, la marile universități, în colaborare cu producătorii de bunuri materiale.

7.2 Conceptul de creștere economică suplimentară

Acest concept capătă conotații majore cu efecte maxime doar prin organizarea activității de creație tehnică autohtonă ce presupune apariția de

intervenții simple și eficiente mai ales în cadrul învățământului tehnic superior, *fără cheltuieli suplimentare.*

Este unanim recunoscut pe plan mondial faptul că invențiile aplicate, în toate domeniile de activitate, reprezintă embrionii creșterii economice fără de care dezvoltarea economică și apoi progresul societății nu ar fi posibil.

Stadiul actual de dezvoltare a țării, problemele sociale și de perspectivă profesională incertă a tinerei generații, reprezintă terenul de aplicare eficientă a prezentului program, care se poate realiza prin:

a. asigurarea locurilor de muncă suplimentare directe prin forțe proprii pentru:

- cei mai dotați studenți, cercetători, cadre didactice tinere;
- personal de conducere și execuție în unități de producție novative pe baza de invenții; **Se reduce exodul tinerilor** dotați intelectual către statele mai dezvoltate economic .

b. creșterea pe orizontală în economie a numărului de locuri de muncă indirect în sfera serviciilor, a producției de materii prime și materiale.

- **c. apariția pe curba progresului tehnic** a „Școlilor de invenție interdisciplinară” reprezintă accelerarea pantei de creștere de care avem atâta nevoie.

Deci, aceasta este soluția cea mai sigură de dezvoltare prin forțe proprii !

7.3. Teoria inovației și creșterea economică

În literatura de specialitate, teoria inovației în creșterea economică presupune:

- a) apariția unui bun nou;
- b) identificarea unei metode de producție mai eficace, pentru crearea unui produs existent;
- c) descoperirea unei noi metode de organizare a desfășurării activității;
- d) descoperirea unor noi surse de materii prime;
- e) descoperirea unei piețe noi.

Școlile de invenție au drept scop, prin conținutul formării profesionale, tocmai declanșarea unui amplu proces de creație tehnică aplicativă și teoretic de marketing, în concordanță cu teoria inovației în creșterea economică.

Referinte bibliografice

- [1] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. II.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **20**, nr. 1, 2014, in print;
- [2] I. Sandu, A. Stanila, *Factori de sustinere si dezvoltare a creativității tehnice autohtone ca vector activ în relansarea economică. I.*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **19**, nr. 4, 2013, pp. 82-86;
- [3] I. Sandu, N. Volovăț, A.V. Sandu, *Actual aspects for encouragement of technical creativity*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, nr. 3, 2010, pp. 86 – 92;
- [4] I. Sandu, N. Volovăț, I.G. Sandu, *The harmonization on inventions law for the protection of both the intellectual and industrial properties*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **16**, no. 2, 2010, pp. 107 – 113;
- [5] I. Sandu, *Generating Factors of the Creative Process*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **15**, nr. 4, 2009, pp. 73 – 80;
- [6] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 3, 2008, pp. 86 – 94;
- [7] I. Sandu, I.G. Sandu, A.V. Sandu, *The ethic aspects of the intellectual property (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **14**, nr. 2, 2008, pp. 92– 97;
- [8] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics. (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 4, 2007, pp. 68 – 74;
- [9] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, *Interdisciplinary chemical effects involved in inventics. (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 3, 2007, pp. 53 – 61;
- [10] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (V)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 2, 2007, pp. 100-104;
- [11] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (IV)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **13**, nr. 1, 2007, pp. 110 – 113;
- [12] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (III)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 4, 2006, pp. 92 – 96;
- [13] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (II)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 3, 2006, pp. 99 - 104;
- [14] I. Sandu, I.G. Sandu, *Education in the field of Inventics. (I)*, **Intellectus**, (ISSN 1810-7079), Chișinău, **12**, nr. 2, 2006, pp. 93 – 98;
- [15] I. Sandu, *Inventica românească reflectată în bazele internaționale de date Derwent Innovations Index și Espacenet*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing

- House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 29-34;
- [16] I. Sandu, *Un nou atac la inventica românească*, **Creativity in European Context** (Edition by Ion SANDU), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House (ISBN 978-973-703-759-6), Iasi, 2012, pp. 249-261;
- [17] A. Stanila, *Relația între inventică și politic. Legătura indisolubilă dintre creativitatea tehnică, orânduirea socială și progresul tehnic*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 21-34;
- [18] A. Stanila, *Inventica românească încotro?*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 45-54;
- [19] A. Stanila, *Exemplu de Proiect Program pentru pregătirea superioară a inginerilor prin discipline specifice INVENTICII*, **Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context** (International Workshop EUROINVENT), Alexandru Ioan Cuza University Publishing House, (ISBN: 978 - 973 - 703 - 891 - 3), 2013, pp. 55-66;
- [20] A. Stanila, **Inițierea în inventica**, Ed. Cermin, Iasi, 2013;
- [21] V. Belous, **Inventica. Bazele creației tehnice și ale protecției industriale**, Vol.1. Inst. Politehnic Iași, 1984.
- [22] V. Belous, **Creația tehnică în construcția de mașini**. Inventica, Ed. Junimea, Iași, 1986.
- [23] V. Belous, **Manualul inventatorului. Sinteza creativă în tehnică**, Ed. Tehnică, București, 1990.
- [24] V. Belous, **Inventica**, Ed. Gh. Asachi, Iași, 1992.
- [25] T. Iclânzan, H. Popa, **Inventica și ingineria valorii**, Universitatea Politehnica Timișoara, 1995.
- [26] G. Nagîț, L. Slătineanu, **Bazele creației tehnice. Îndrumar de laborator**, Ed. Universității Tehnice "Gheorghe Asachi", Iași, 1998.
- [27] G. Nagîț, **Tehnici și metode pentru stimularea creativității**, Ed. Tehnica-Info, Chișinău, 2001.
- [28] N. Seghedin, **Analiza și sinteza structurală creativă a mecanismelor de strângere multiplă**, Ed. Tehnopress, Iași, 2002, 208 pag., ISBN 973-8048-95-8.
- [29] N. Seghedin, **Aplicații în creația tehnică**, Ed. Performantica, Iași, 2008, 200 pag.
- [30] N. Seghedin (coordonator), **Cod bune practici privind diseminarea cunoștințelor de proprietate intelectuală în șapte universități din România**, Ed. Asachi, Iasi.

DIRECT REDUCTION OF SCALE AT ELECTROTHERMAL ROTARY BED

Elisaveta KOLEVA

University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria
e-mail: e_radeva@abv.bg

Abstract: *The producing of much amount metal rests as scale (Fe_xO_y), during at hot rolling makes us responsible to search innovative technologies to be the metal oxides recycled. Electrothermal rotary bed is a method for direct reduction applied in an innovative rotary furnace. Its special design consists the passing of electricity through the bed of powder – reductor and oxide in the furnace kiln. Both materials are mixed over stoichiometric quantities to be the process successful. Flowing electric current in the contact areas between the powder particles creates electrical charges due to the process temperature reaches higher values. As a result it occurs sublimation and diffusion intensification. The bed resistance is depend on many factors, such as size, shape, surface nature, hardness, size distribution of the bed particles, voidage within the bed, operating velocity. Temperature process range is from 800 to 1200°C. The furnace design offers many possibilities for variance as: change of the temperature, velocity of furnace rotating, degree of furnace filling, fraction of particles, etc. The purpose of investigation is utilization of scale, via a process of reduction with graphite at electrothermal rotary bed, experimented at diferent temperatures.*

Keywords: scale, direct reduction, electrothermal beds;

1. Introducere

The reduction of metal oxides is a process by which a reducing element or compound reacts with a metal oxide whereupon the reductor takes entire or a part oxide from the metal oxide and produces low metal oxide, pure metal or metal carbides according of process temperature and quantity of chemical agents.

The method of electrothermal rotary bed (ETRB) is effective in carrying out the chemical and metallurgical processes requiring a large amount of heat and reaching to high temperatures for a short time. Their typical characteristics are: combining of pseudo liquid bed with the efficiency of direct current heating and a wide temperature range.

2. Materials and methods

It is applied a process of direct reduction at electrothermal rotary bed. The reaction components are: ferro oxides of low carbon steel, fraction: +0,63mm and graphite fraction: +0,2mm. The process is realized in a horizontally situated closed rotary kiln.



Fig. 1. Feedstock – scale, rest of hot rolling process

The output feedstock can be seen in figure1 and its X-ray in figure 2. During the process filling degree of the furnace space is 50 % and kiln speed of rotating is $31,5\text{min}^{-1}$. In the furnace space is maintained excess pressure of nitrogen (99,995% N_2) of 0.01 to 0.02MPa.

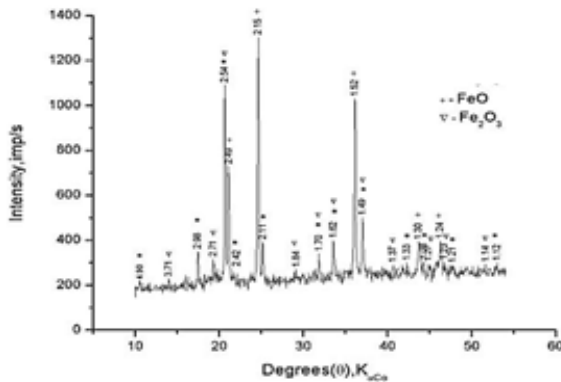


Fig.2. X-ray of Feedstock – scale, rest of hot rolling process

The furnace diagram of principle at an electrothermic rotary bed is given in figure 3. The axis of kiln rotation toward the axis of the combustion space is at an angle of 25 degrees. Operating cycle proceeds in the following sequence: by position of the furnace shutter above, it have to be opened and the reaction mixture placed in the furnace space. It close and purging by nitrogen (99,9995% N_2) for 5 min, and then establishes a pressure from 0.01 to 0.02 MPa above atmospheric.

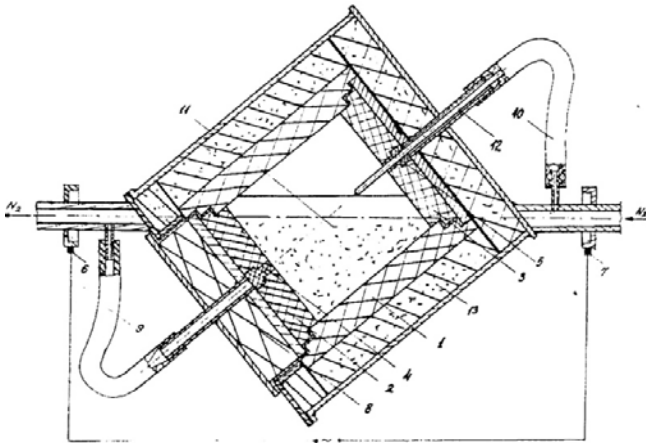


Fig. 3. Furnace design: 1 - insulating material; 2 - lower graphite electrode; 3 - upper graphite electrode; 4 and 5 - non-combustible gas permeable insert upper and lower; 6 and 7 - graphite brush; 8 - box of insulating material; 9 and 10 - flexible fixtures; 11 - reaction mixture; 12 - thermocouple; 13 - insulation;

3. Results and discussion

It was experimented at two different temperatures: 1050 and 1150°C. Products are dispersed iron and carbides. The samples were investigated metallographic and by X-ray. Carried out metallographic analyses of samples proves the presence of four areas of reduced zone. The first zone is a ferrite phase. It begins of the reduced particle periphery, passes through the second zone of a formed pearlite colonies combined with the third zone of cementite mesh, which ends in the core and the forth area is a ledeburite eutectic, fig. 4 and 5. Investigation of microhardness shows these values of

each phase: $H\mu_{\text{ferrite}} = 850 \text{ MPa}$, $H\mu_{\text{plate pearlite}} = 2520 \text{ MPa}$ and $H\mu_{\text{cementite}} = 8100 \text{ MPa}$.

Figures 4 and 5 shows microstructure of reduced scale particles at $T=1100^\circ\text{C}$. It was formed pearlite - area 3, predominating in the structure. The oxide reduction process ends with the appearance of cementite mesh in area 4, Fig. 4 and ledeburite eutectic Fig. 4, area 5. There is minimal amount of unreduced iron oxide in the central particle areas or in the places where two particles have been in contact, figure 4 and 5, area 2.

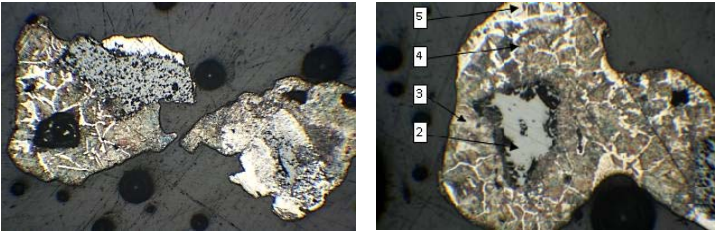


Fig. 4. Microstructure of the dispersed particles of reduced scale by graphite at 1100°C , 60min isothermal hold, fraction 0,63 mm, etched by nital, 100X:

2 - unreduced scale; 3 - pearlite; 4 - cementite; 5 - ledeburite.

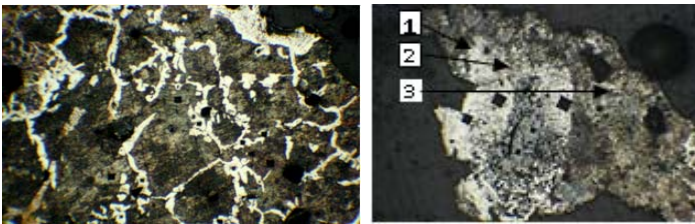


Fig.5. Microstructure of reduced scale particles at $T = 1100^\circ\text{C}$, 200X.:

1 - ferrite ; 2 - unreduced scale; 3 - pearlite;

Figures 6 and 7 shows microstructure of reduced dispersed scale particles by graphite at 1150°C , for period of isothermal hold 60min, fraction 0,63mm, via ETRB. The products are iron carbon alloys only. The reduction process is carried out fully including a process of carbonization in more particles. Formed phases are reduced perlite around which has well developed and dense mesh of cementite structure (Fig. 8). Dispersed in a number of particles were observed, there is a ledeburite eutectic, which is indicative of a greater amount of carbon in the reduced iron. Figure 9 at

high magnifications shows plots of the reduced particles containing ledeburite eutectic and lamellar pearlitic colonies.



Fig. 6. Microstructure of the dispersed particles of reduced scale by graphite at 1150°C, 60 min isothermal retention fraction 0,63mm, etched with nital 100X

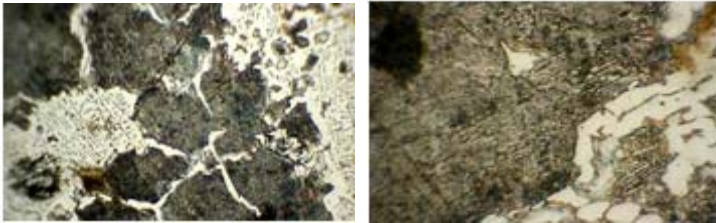


Fig. 7. Microstructure of the dispersed scale particles of reduced by graphite at 1150°C, 100X

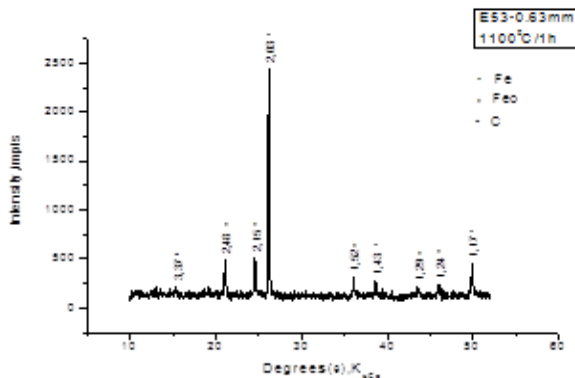


Fig. 8. X-ray indicating the phase composition of the product carried out at 1100°C, corresponding to figures 4 and 5

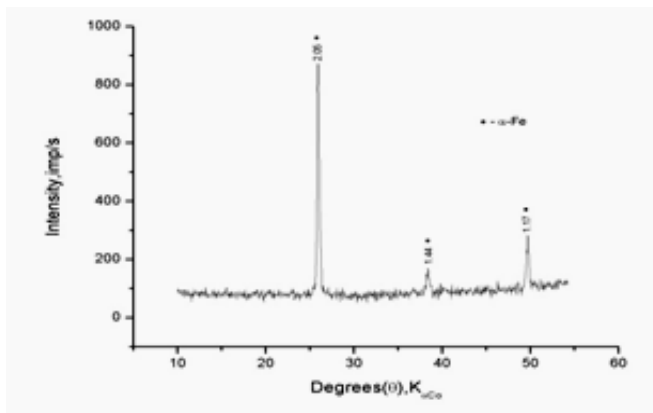


Fig. 9. X-ray indicating the phase composition of the product carried out at 1150°C, corresponding to figures 6 and 7

4. Conclusions

1. In two carried out analogue experiments in series of direct reduction by ETRB at two different process temperatures: 1100 and 1150°C was established that the reduction degree is higher at the higher temperature.
2. The reaction products are: pure iron and iron carbon alloys.
3. Carried out metallographic analyses of samples proves the presence of four arias of reduced zone: ferrite, pearlite, cementite and ledeburite.
4. Investigation of microhardness shows these values of each phase: $H_{\mu\text{ferrite}} = 850 \text{ MPa}$, $H_{\mu\text{plate pearlite}} = 2520 \text{ MPa}$ and $H_{\mu\text{cementite}} = 8100 \text{ MPa}$.

References

- [1] M.C. Bagatini, V. Zymła, E. Osório, A.C. Faria Vilela, *Characterization and Reduction Behavior of Mill Scale*, **ISI International**, **51**, 7, 2011, pp. 1072–1079.
- [2] А. Аврамов, Ив. Иванчев, Ц. Цанев, **Металургия на желязото**, Техника, 1994.
- [3] Х.Д. Еринин, **Металургия на стоманата**, Техника, 1982.

- [4] Б. Дракалийски, Ц. Цанев, **Металургия на чугуна**, Техника, 1998.
- [5] Л. Димитър, К. Димитър, **Праховата металургия в машиностроенето**, Техника, 1973.
- [6] Н.Д. Рашков, Д.М. Кръстев, **Метод за азотиране на метали и феросплави**, BG 48037, 1989.
- [7] Н.Д. Рашков, Д.М. Кръстев, **Пещ за химико – термично обработване на метали и феросплави**, BG 51408, 1991.
- [8] Н.Д. Рашков, Д.М. Кръстев, *Азотиране на прахообразен или зърнест манган в електротермичен въртящ се слой*, Сб. докл. от Национална научно – техническа конференция с международно участие, **Високоазотни стомани '89**, Варна, 1989.
- [9] Н.Д. Рашков, Д.М. Кръстев, *Азотиране на метален хром в електротермичен въртящ се слой*, Сб. докл. от Национален конгрес с международно участие по металознание и термична обработка, 3-5 октомври 1991, Варна, 1991.
- [10] Д. Кръстев, В. Цочев, Н. Рашков, *Азотиране на ферованадий в електротермичен въртящ се слой*, **Металургия**, 1, 2, 1997.
- [11] Д. Кръстев, *Фазов състав и микроструктура на ферованадий, азотиран в електротермичен въртящ се слой*, **Металургия**, 2, 1998, pp. 6-12.
- [12] D. Krastev, *Electrothermal Beds – Possibility and Perspective in Metallurgy*, **Proc. of Int. Conf. on the Efficient Use of Energy in Metallurgy**, 22-24 June 1999, Varna, Bulgaria, 1999.
- [13] Д.М. Кръстев, Н.Д. Рашков, *Получаване на титанов нитрид в условията на електротермичен въртящ се слой*, Сб. докл. от Научно – техническа конференция с международно участие по "Металознание, металолееене и термична обработка", 21 – 22 септември 1995, Ловеч, България, 1995.
- [14] Д.М. Кръстев, Н.Д. Рашков, *Получаване на титанов нитрид в електротермичен въртящ се слой с използване като суровина на титанова стружка*, Сб. докл. от Научно – техническа конференция с международно участие по "Металознание,

металолееене и термична обработка", 10 – 11 октомври 1996, Казанлък, България, 1995.

- [15] B. Yordanov, D. Krastev, G. Stefanov, *X-Ray Investigation Of The Reduction Process Of Scale With Powder Carbon In Electrothermal Rotary Bed Conditions*, **Second National Conference With International Participation. Metal science, novel materials, hydro-and aerodynamics**, Sofia, 2012.
- [16] Д. Кръстев, Б. Йорданов; **Оползотворяване на отпадъци от титан като суровина за получаване на титанов нитрид и титанов карбид в електротермичен въртящ се слой**; Химикотехнологичен и металургичен университет, София;

DESIGN OF OMNI-DIRECTIONAL ANTENNA SYSTEM FOR WLAN 2.4-GHZ BAND ACCESS POINT APPLICATIONS

Chung-Wei OU¹, Chin-Jung CHAO¹,
Fa-Shian CHANG², Shun-Min WANG³

¹ Dept. of Industrial and Systems Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung Li, 32023, Taiwan

² Dept. of Electronics, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

³ Institute of Communications Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

e-mail: changfs@csu.edu.tw

Abstract: *A four-patches metal-plate antenna system with an omni-directional radiation pattern for WLAN access point in the 2.4-GHz band is presented. The antenna system is composed with a horizontal ground plane which has an antenna fed by vertical feeding at the central, and four pieces bent metal-plate that are apart the direction of polarization of 90 degrees to be the main radiator of the antenna system, and a vertical reflector behind the each radiator that improve the isolation and increase the radiation gain. By integrated four pieces metal-plate have reached an omni-directional radiation pattern and improve the radiation gain. The antenna system is very suitable for WLAN access-point applications where uniform radiation in one direction or one half-space is required.*

Keywords: omni-directional radiation pattern, WLAN antenna, access - point antenna

1. Introduction

Antenna with multi-polarized radiation properties has been very attractive, especially, for the router or access-point antenna designs of mobile communications and WLAN applications [1, 2]. Moreover, the multi-polarized antennas are advantageous for combating the complex propagation of the transmit/receive waves in the WLAN environment. In addition, the polarization sensitivity of the antenna is reduced by using the multi-polarized antennas. These type of antenna designs usually include various radiation paths, for instance, the use of hybrid synthesis as elaborated in [1] to decouple the adjoining antennas. As for the single-feed, multi-polarized antennas, the related studies are very little for WLAN access-point (AP) [3]. In addition, such as an omni-directional radiation pattern or a wide radiation pattern in the WLAN propagation environment, are required for the router or access-point antenna system. As for achieving

an omni-directional radiation pattern, that is obtained to combine with multi-directional antenna radiator and to evenly distribute towards different directions [4, 5]. For getting a high-gain and omni-directional radiation characteristics, that can place in the back of the reflector to limit of the back radiation energy.

In this paper, We present a promising patch antenna for achieving an omni-directional radiation pattern. The proposed antenna system has a metal construction and consists of four pieces of different directions from the center of the bending patch antenna radiators. By controlling the distance of the adjacent patch and placing a reflector plate behind the radiator, the horizontal radiation pattern of the proposed antenna can be effectively adjusted and an omni-directional radiation pattern can be obtained easily. The proposed antenna also uses a triangular transition patch matching technique [6, 7]; hence, good impedance matching over the operating bandwidth is also achieved easily. Details of the proposed antenna design are described, and experimental results of the constructed prototypes for WLAN applications in the 2.4-GHz band are presented.

2. Configuration Design

Figure 1 shows the geometry of the proposed antenna. The antenna consists of four sets of mutually orthogonal and adjacent metal plate of identical dimensions, which are arranged symmetrically with respect to the quadrilateral ground planes, the ground planes are comprised by a vertical ground plane and a horizontal ground plane. The four-elements antennas are mounted on a horizontal ground plane whose side is about 48mm, the vertical ground plane are of width 24mm and height 50mm that are corresponding to a set of metal radiator individually and the adjacent metal plate are connected with orthogonal sets. The radiator of the antenna system were all formed of a rectangular metal plate and used a triangular transition patch that were connected to a central feeding, which was fed by a SMA connector, Figure 1. To operate in the 2.4GHz WLAN band, the dimension of the radiation metal plate are of height 40mm and width 24mm, in order to facilitate to connect feeding point that open a slot in the beneath central of the vertical ground. The distance among the triangular transition and the horizontal ground plane is 5mm and the distance from the vertical ground plane to the planar patch is 12mm. The total resonant path is 64mm, which is about 0.5 wavelength of the resonant frequency. In this design, the vertical ground plane can improve the antenna gain, the impedance matching can be easily obtained by tuning the triangular transition, and the radiation pattern remains omni-directional due to the symmetrical structure.

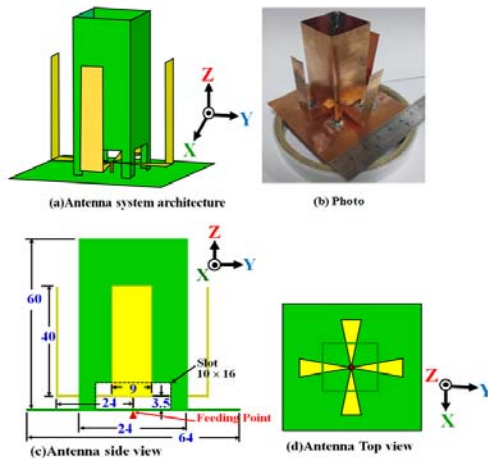


Fig. 1. Configuration of the proposed antenna

3. Experimental Results and Discussion

Based on the design considerations discussed, a prototype of the proposed antenna was constructed and tested, physical photo in Figure 1(b). Figure 2 shows the measured and simulated return loss for the case. Good agreement between the measured data and simulated results based on the finite element method is seen. The measured 10-dB impedance bandwidth reached about 360MHz (2,330-2,690MHz) and easily covers the 2.4-GHz (2,400~2,484MHz) WLAN band. Note that the wide operating bandwidth here is attributed to a single resonant mode with well-matched impedance, and there are synthesized from technique of bandwidth enhancement using four resonant path.

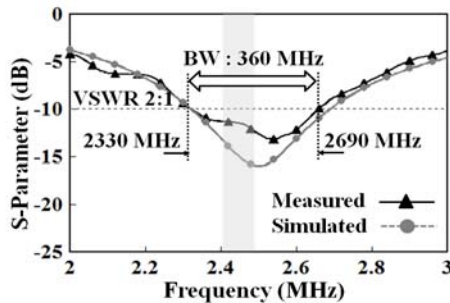


Fig. 2. Measured and simulated return loss

Figure 3 shows the comparison of the number of metal radiator in the antenna reflection coefficient. Observation the S-parameter analysis of the changes, that it has better impedance matching when the metal radiators number were even and arranged symmetrically. When the radiator number were odd, the characteristics of the antenna is clearly more bad. This influence is caused by the asymmetric structure.

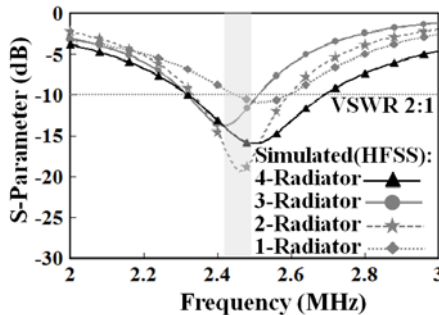


Fig. 3. Comparison of the number of metal radiator in the antenna reflection coefficient

Figure 4 is the radiation gain comparison among the different number of the antenna radiators. When antenna composed by four radiators, it can produce nearly omni-directional radiation patterns and it can obtain higher radiation gain. Figure 5 are the 3-D far-field radiation patterns comparisons of the different number of antenna radiators. Due to the patch antenna with broadside radiation characteristics, to combine of multi-vessel patch antenna can get omni-directional pattern.

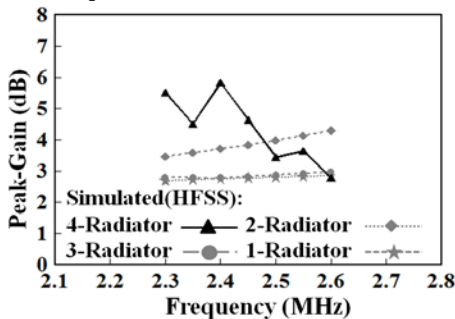


Fig. 4. Comparison of the number of the radiation gain of the antenna metal-radiator.

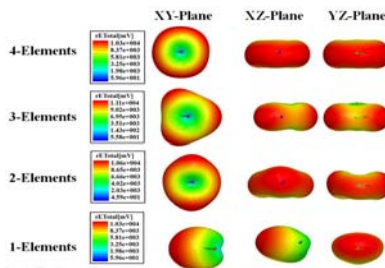


Fig. 5. The number of antenna radiation metal-patch in the far-field radiation patterns comparisons

Furthermore, the shape influence of the antenna ground plane can be obtained from comparing Figure 6. From patch antenna, the ground parallel to the edge of the antenna radiation direction can produce better radiation characteristics. In this design, the configuration can also be mutual perpendicular to each other and the coupling between the patch radiators can reduce. These experiment results suggest that the proposed design is very promising for applications in access point devices and 2.4-GHz WLAN band operations.

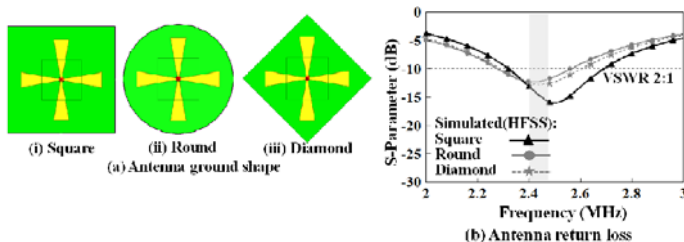


Fig. 6. Comparison the characteristic with the antenna ground shape.

4. Conclusions

A four-element metal-plate antenna system was designed to operate at the WLAN 2.4GHz band. It employs a centrally located tetrahedron structure to enhance the radiation gain. The effects of the tetrahedron were analyzed based on S-parameters, radiation patterns, and other relevant parameters. Experimental results indicate that the antenna performances are slightly affected by the presence of nearby conducting elements. The results can thus lead to a suitable arrangement of the proposed design and conducting elements inside the access point device. In addition, it has been

found that the variations in the system ground plane shape have effects on the antenna impedance bandwidth. This characteristic makes the proposed design very promising for applications in 2.4-GHz band WLAN access point.

References

- [1] K.-L. Wong, **Planar Antennas for Wireless Communications**, Chapter 4, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2003, pp. 173-193.
- [2] Y.-X. Guo, K.-M. Luk, *Dual-Polarized dielectric resonator antennas*, **IEEE Antennas and Propagation**, **51**, 2003, pp. 1120-1124.
- [3] T.S.P. See, Z.N. Chen, *Design of dual-polarization stacked arrays for ISM band applications*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **38**, 2003, pp. 142-147.
- [4] J.-Y. Le Balier, A. Le Bayon, D. Nedelec, *Vertical polarization antenna*, **Patent No. US6529171 B1**, 2003.
- [5] A. Kuramoto, *LAN antenna and reflector therefore*, **Patent US2002/0158807 A1**, 2002.
- [6] F.S. Chang, K.L. Wong, *A Broadband Probe-Fed Patch Antenna for A DCS Base Station*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **30**, 2001, pp. 341-343.
- [7] C.C. Lin, H.C. Tung, H.T. Chen, K.L. Wong, *A Folded Metal-Plate Monopole Antenna for Multi-Band Operation of A PDA Phone*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **39**, 2003, pp. 135-138.

DESIGN OF A PLANE MIMO ANTENNA FOR WLAN 2.4/5 GHZ DUAL-BANDS ACCESS POINT APPLICATIONS

Chung-Wei OU¹, Chin-Jung CHAO¹, Fa-Shian CHANG²,
Shun-Min WANG³, Kai-Ming TSAI⁴

¹Dept. of Industrial and Systems Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung Li, 32023, Taiwan

²Dept. of Electronics, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

³Dept. of Institute of Communications Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

⁴Dept. of Business Administration, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

e-mail: changfs@csu.edu.tw

Abstract: *A plane four-antennas system suitable for multiple-input multiple-output (MIMO) applications operating at the 2.4/5 GHz WLAN bands is presented. It is best embedded inside the wireless access point (AP) from the size consideration. There are end-fire radiation for 2.44 GHz (2440-2484 MHz) and broadside radiation for 5 GHz (5150-5850 MHz) bands operations respectively. The lower and upper antennas are designed for a single plate with two feeding points and with a connected portion to combine together, respectively. This configuration provides diverged patterns with a good isolation characteristic through the 90° polarization. Impedance matching for the 2.4 and 5 GHz bands can easily be achieved by tuning the feeding positions. Measured envelope correlation is less than 0.03 within the band of interest. The design prototype of the antennas are discussed in detail in the article.*

Keywords: MIMO antenna, single-plate, WLAN bands, Access-point

1. Introduction

Many of laptops, notebooks, and even small-sized desktops are equipped with multiple antennas as standard specifications nowadays [1]. For these aforementioned devices on the client side, their counterparts, the wireless access points, or the routers on the server side also include several antennas accordingly. Many internal antennas for indoor AP applications were reported [2], which are usually stand-alone designs and also focus on various types of radiation patterns for different coverage purposes. However, to integrate more independent antennas and achieve high isolation for APs,

the small-sized and printed antenna systems have been the alternative design approaches [3].

The multiple antennas might be closely packed inside the devices due to limited space. For multi-channel wireless communication systems, it is essential that the designed multi-antenna would have high isolation between the antenna ports. Several methods of improving antenna port isolation had been reported, including incorporating a protruded ground plane between the antennas [4], inserting slits into the ground [5], arranging antenna shorting portions facing each other [6], manipulating radiation polarization of the antennas [7], using differential ground path [8], using strip resonator as a wave-strap [9], adding a decoupling neutralization line [10], and so on.

None of the above-mentioned techniques for decoupling antenna ports are suitable to the requirements of printed antennas, since there is little board space left for a decoupling structure. This motivates us to implement a promising technique by feeding a simple structure antenna with two feeding ports. Instead of having two separate antennas closely packed and sharing a common ground plane, a single-body antenna with two feeding ports located at the edges of a rhombic is introduced in this article. The antenna and the ground are printed on a single-layered FR4 substrate with the dimensions 44mm(W)×44mm(L). The experimental and simulation results for the constructed prototype are presented in the following sections.

2. Antenna configuration

Figure 1 shows the configuration and photo of the proposed antenna system, which includes four antennas (two in the 2.44GHz band and other two in the 5GHz band) etched on a single layered 0.8mm-thick FR4 substrate of equilateral rhombic shape, with dimensions of 44×44mm. From the size considered, the antennas are best suitable for wireless access point applications. For each band, two antennas, which are equal in length, are joined 90° to each other. They appear as one piece, but fed separately. The antennas and their feeds are situated symmetrically with respect to the PCB center line at either the upper or the lower edge of the PCB, (Fig. 1). Accordingly, the antennas for either 2.44GHz or 5GHz band two folded (bent) monopoles connected by a 90° L shaped conductor. Shown in Figure 1(b) are the mini-coaxial-lines and the I-PEX connectors that were used to connect the antenna feeding ports to a network analyzer for S-parameter and chamber measurements.

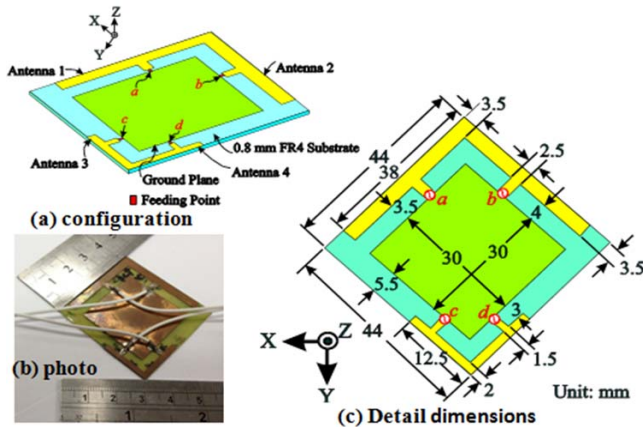


Fig. 1. Configuration of the proposed antenna

3. Experimental results and discussion

Figure 2 shows the measured reflection coefficients (S_{11} , S_{22} , S_{33} , and S_{44}) and the in-band isolation (S_{21} and S_{43}). The measured S_{11} , S_{22} of the proposed antennas over the 2.44GHz (2,440-2,484MHz) or S_{33} , S_{44} over the 5GHz (5,150-5,850MHz) bands are all below -10dB, the isolation is beneath -20dB in lower band (S_{21}) and -16dB in upper band (S_{43}). The measured reflection coefficients for the lower and upper bands are off due to the difference in assembling the mini-coaxial-lines and the I-PEX connectors.

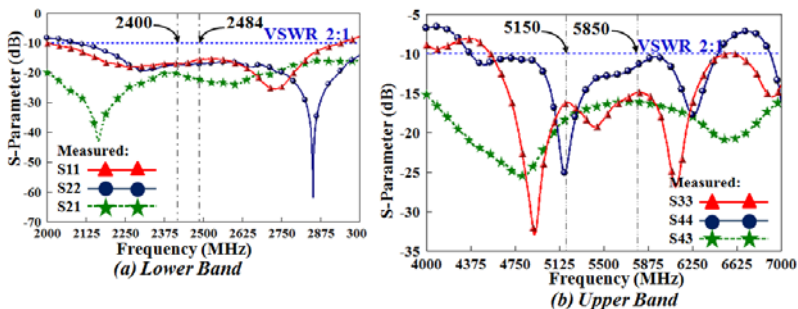


Fig. 2. Measured reflection coefficients of proposed antennas

This design employs orthogonal polarization to obtain the necessary isolation. From simulated near-field surface currents on the connecting L

shaped link, the symmetry offset to obtain more isolation enhancement. Figure 3, shows the near-field surface current distribution of the connected monopoles, that the proximate surface currents offset each other to form a null between the two feeding points.

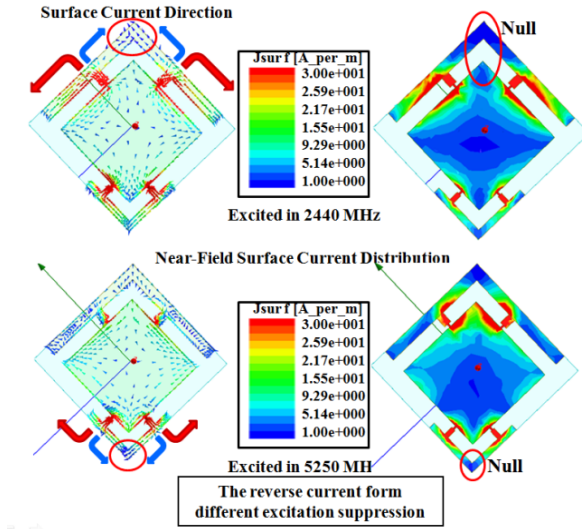


Fig. 3. The near-field surface current distribution of the top and bottom connected monopoles

Meanwhile, due to change the antenna ground size that can directly affect the radiation characteristics of the small antenna system [11-12]. Therefore, the antenna ground plane will be designed by the size of $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ for the proposed antenna system, were changed such as to verify the size of $20 \times 20\text{mm}$, $40 \times 40\text{mm}$ and $50 \times 50\text{mm}$, observed the antenna radiation characteristics from the change. From figure 4, it can be clearly observed about the better resonance matching when the size of the ground plane close to the length of a quarter wavelength. There is more impact on the lower-band, and the high-frequency resonance wavelength is compared a smaller size to the ground, so it is a few change on the reflection coefficients. The ground length is corresponding to the resonance frequency of the antenna, and it can be inferred the ground physical structure which is assistance the radiations for the antenna system.

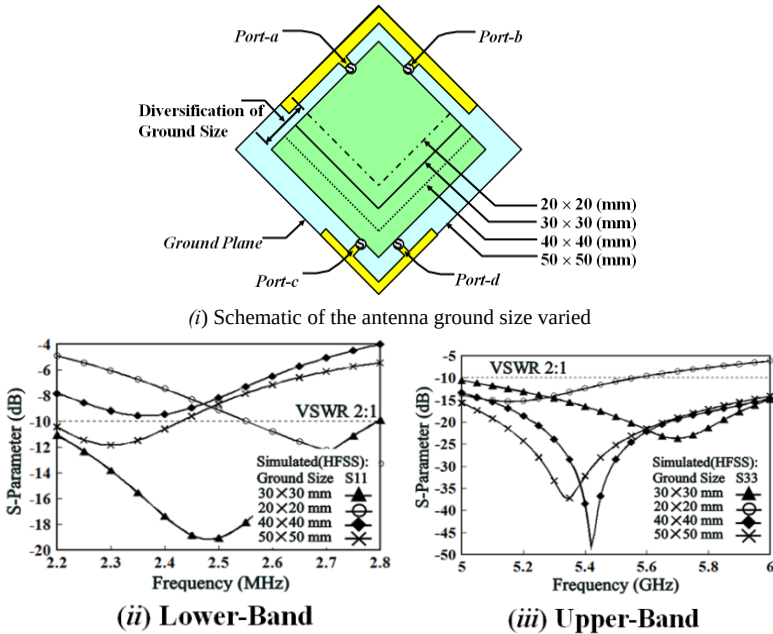


Fig. 4. Compared the reflection coefficients and the isolation with the variety of the ground size about the antenna system

Figure 5 shows the measured envelope correlations of the MIMO systems connected and separated the radiation strips at the lower and upper bands. The envelope correlation, ρ_e , determines the degree of correlation among the signals received at antennas at the same band [13]. A lower envelope correlation is required for better MIMO operations. The coefficients were measured using three antennas in a reverberation chamber. From the measured results, the envelope correlation values show drastic improvement due to the connected strips for the lower band (2.44GHz, left); while the improvement was limited for the upper band (5.25GHz, right). With the connected strips, the coefficients remain under 0.017 on 2.44GHz, and 0.008 on 5.25GHz. The performance is much better than the industry accepted value of 0.3 [14].

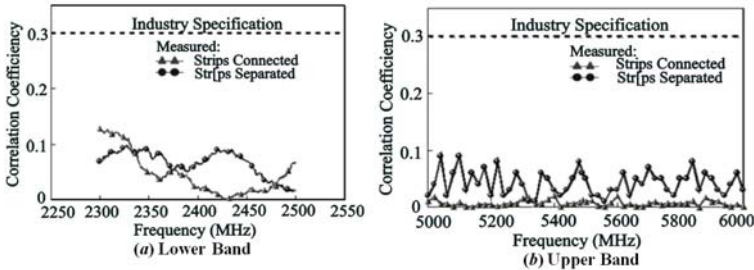


Fig. 5. Measured envelope correlation among the antennas 1, 2 and 3 (Lower band); the antennas 4, 5 and 6 (Upper band) in reverberation chamber

Figure 6 shows the measured far-field, 2-D radiation patterns at 2.44 and 5.25GHz bands. Good outward directional radiation patterns are observed. The radiation patterns were compared the difference diversity polarization between the port *a* or *b* excited for the system on the lower band, and distinguished the radiation patterns of the port *c* or *d* excited. According to the distinguishability of the radiation patterns, there are 65° apart for the main radiated direction of antenna 1 and 2 at 2.44GHz, and 60° apart for the main-lobe direction of antenna 3 and 4 at 5.25GHz.

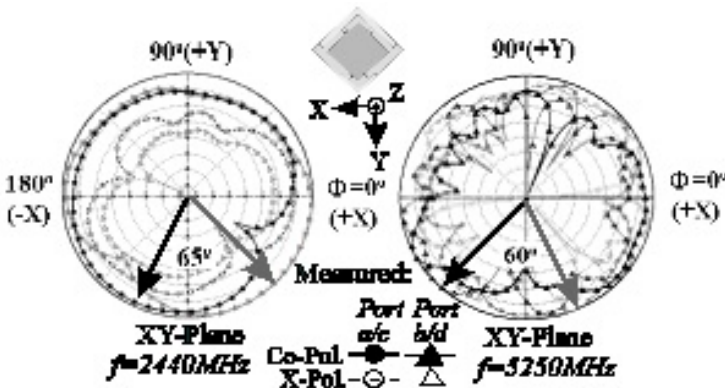


Fig. 6. Measured 2-D radiation patterns at 2.44 and 5.25 GHz band for excited difference feeding ports, respectively

Figure 7 shows measured peak gain and the radiation efficiency. The peak gains were 3.67dBi (for antenna 1) and 4.13dBi (for antenna 2) at 2.44GHz,

and there were 2.2dBi (for antenna 3 and 4) at 5.25GHz. The radiation efficiency were more than 60 % for the lower and upper bands.

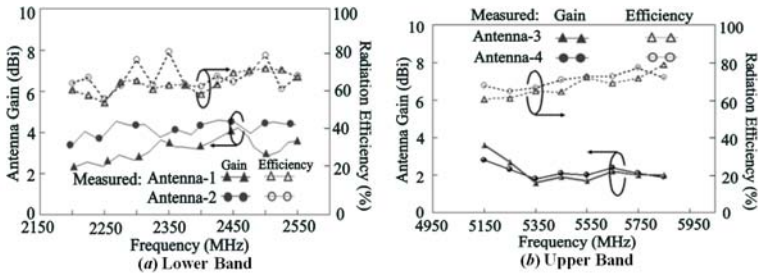


Fig. 7. Measured antenna gain and radiation efficiency for the two antennas

4. Conclusions

A printed, orthogonally arranged MIMO antenna system with diversity polarization and high port isolation is proposed. The antenna system has a simple structure on the top and bottom portion of a rhombic shaped ground plane, and it can be constructed at low-cost. Unlike the conventional MIMO antennas which require added structure to get high isolation, this system exhibits correlation coefficient of less than about 0.026 in 2.44GHz and 0.021 in 5.25GHz, the data were measured in a reverberation chamber. For the far-field radiation patterns, the system has good diversity polarization that the main radiated directions have 35° apart between antenna 1 and 2, and there are 70° apart between antenna 3 and 4. We also know from the surface currents and the radiation patterns of the two antennas, which they are obtained a good isolation from the two antennas connected. The design concept can be applied to smaller wireless access point or router for WLAN applications.

References

- [1] R.A. Bhatti, S. Yi, S.-O. Park, *Compact Antenna Array with Port Decoupling for LTE-Standardized Mobile Phones*, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation Letters**, **8**, 2010, pp. 1430-1433.
- [2] S.W. Su, *Very-Low-Profile Monopole Antennas for Concurrent 2.4- and 5-GHz WLAN Access Point Applications*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **51**, 2009, pp. 2614-2617.
- [3] S.W. Su, C.T. Lee, *Printed, Integrable, Dipole-Slot Diversity-Antenna system for Compact, 5-GHz WLAN Access Point*, **Microwave and**

- Optical Technology Letters**, 53, 2011, pp. 1087-1093.
- [4] T.Y. Wu, S.T. Fang, K.L. Wong, *Printed diversity monopole antenna for WLAN operation*, **Electronics Letters**, 38, 2002, pp.1625-1626.
 - [5] T. Ohishi, N. Oodachi, S. Sekine, H. Shoki, *A method to improve the correlation coefficient and the mutual coupling for diversity antenna*, **IEEE Antennas and Propagation International Symposium**, 2005, pp.507-510.
 - [6] K.L. Wong, J.H. Chou, *Integrated 2.4- and 5-GHz WLAN antennas with two isolated feeds for dual-module applications*, **Microwave and Optical Technology Letters**, 47, 2005, pp. 263-265.
 - [7] Y. Ge, K.P. Esselle, T.S. Bird, *Compact diversity antenna for wireless devices*, **Electronics Letters**, 41, 2005, pp. 52-53.
 - [8] W.J. Lee, C. Yoon, S.U. Kim, H.D. Park, *A study on isolation enhancement of MIMO antenna using differential ground path*, **Microwave and Optical Technology Letters**, 54, 3, 2012, pp. 802-805.
 - [9] T.W. Kang, K.L. Wong, *Isolation improvement of 2.4/5.2/5.8 GHz WLAN internal laptop computer antennas using dual-band strip resonator as a wavetrp*, **Microwave and Optical Technology Letters**, 52,1, 2010, pp. 58–64.
 - [10] S.W. Su, C.T. Lee, *Printed to monopole-antenna system with a decoupling neutralization line for 2.4-GHz MIMO applications*, **Microwave and Optical Technology Letters**, 53, 9, 2011, pp. 2037–2043.
 - [11] M.C. Huynh, W. Stutzman, *Ground plane effects on planar inverted-F antenna (PIFA) performance*, **IEE Proceedings - Microwaves, Antennas and Propagation**, 150, 4, 2003, pp.209-213.
 - [12] M.F. Abedin, M. Ali, *Modifying the ground plane and its effect on planar inverted-F antennas (PIFAs) for mobile phone handsets*, **IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters**, 2,1, 2003, pp.226-229.
 - [13] S.-W. Su, C.-T. Lee, *Printed to monopole-antenna system with a decoupling neutralization line for 2.4-GHz MIMO applications*, **Microwave and Optical Technology Letters**, 53, 9, 2011, pp. 2037–2043.
 - [14] R.G. Vangan, J.B. Andersen, *Antenna diversity in mobile communications*, **IEEE Transactions on Vehicular Technology**, 36, 1987, pp. 149-172.

EQUIVALENT CIRCUIT MODEL FOR A COMPACT MIMO ANTENNA DESIGN

Shun-Min WANG¹, Lih-Tyng HWANG¹,
Fa-Shian CHANG², Chih-Feng LIU²

¹ Institute of Communications Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

² Dept. of Electronics, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

e-mail: changfs@csu.edu.tw

Abstract: *A π -shaped, multiple-input multiple-output (MIMO) antenna for 5-GHz bands application and its equivalent circuit model are proposed. The MIMO antenna is a symmetrical structure and is formed on a single-layered FR4 substrate of thickness 0.8mm and dimensions 24mm (W) $\times$ 28mm (L). The main radiating element is of a single-plate, and placed 4mm away from the antenna ground. The ground plane in this design provided an sufficient finite size to properly excite the antenna. The excited surface-current distributions and the equivalent circuit modeling of the design are studied. The current distributions on the system ground behave differently with different port excitation, which may have contributed the needed isolation between the antennas. The results showed the obtained antenna port correlation coefficient is less than about 0.1. Moreover, the antenna is easy to fabricate and suitable for application at the 5-GHz bands for wireless modules.*

Keywords: MIMO antenna; 5-GHz WLAN antennas; wireless USB-dongle module; equivalent circuit modeling; surface-current distribution

1. Introduction

Recently, wireless communication systems were being pushed to accommodate higher data rates. Multi-element antenna, such as multiple-input multiple-output (MIMO) antenna, is one of effective techniques to increase the channel capacity of communication systems [1, 2]. Moreover, MIMO technology achieves higher data rates without requiring additional spectra, and improves signal quality and reliability by making the most of the indoor multi-path propagations. The multi-element antennas in most cases are closely packed inside a wireless device, due to the limited space. To address the acute space needs in small wireless devices, the printed antenna design may be the most favorable approach. Most of the techniques proposed require additional isolation components or space to reduce the coupling between neighboring MIMO antennas [3, 4]. This motivates us to

implement a technique where impedance matching element and the isolation structure are co-located on one single plate. That is, no additional component or space is needed for isolation enhancement. In the proposed single-plate MIMO design, the feeding ports are placed symmetrically on the opposite sides of the central line of the antenna. It was found that the proposed MIMO antenna behaved like a two PIFA-like system with significant isolation achieved by a current zero at the center. This antenna was designed for 5,150-5,850MHz (beam-width ≥ 700 MHz) radio band. The antenna is targeted for the USB-specific platform, or any wireless module-card solution that utilizes the form factor of a USB dongle. Design and experimental results for the proposed single-plate MIMO antenna are presented in the following sections.

2. Antenna configuration design

2.1. Single-Plate MIMO Antenna

Figure 1 shows the configuration and a photo of the proposed single-plate MIMO antenna. The antenna was constructed on a single-layered FR4 printed circuit board (PCB) with a thickness of 0.8 mm. The overall dimensions of the PCB are 24mm(W) $\times$ 28mm(L), which can be considered as a form factor for wireless USB dongles. The antenna was fabricated on the top portion of 24mm(W) $\times$ 8mm(L) area (that is, without a ground under the single-plate structure, and any electric components therein). The two antenna feeds were placed symmetrically with respect to the PCB center line. According to analysis shown later, the single-plate structure is actually composed of two PIFAs (Planar Inverted F Antennas) with identical performance. The mini-coaxial-line shown in Figure 1(b) and the I-PEX connectors are used to connect to the SMAs of the network analyzer.

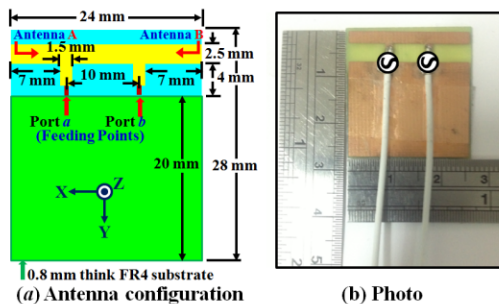


Fig. 1. Configuration (a) and a photo (b) of the prototype design

The purpose of this arrangement is to avoid the effects of the SMA connectors on measurement results. It is important to keep this area as clean and free of any slit cuts or protrusions as possible. As seen in Figure 1(b), PIFAs A and B are fed at ports **a** and **b** near the system ground.

2.2. Two PIFA-like Model and the Proposed Design

The single-plate MIMO antenna, in fact, consists of two PIFA-like antennas. Figure 2 shows progressive designs of the single-plate MIMO antenna, starting from a bent monopole, to PIFA, and PIFA-like. The targeted frequency was 5.45GHz. The Smith chart at the left shows how the input impedances were gradually brought to close to 50 at the targeted frequency. At 5.45GHz, the input impedance at the bent monopole, the PIFA, and the left fed antenna of the proposed structure are $48.4+j26.4$, $69.99+j0.26$, and $59.91+j1.01$, respectively.

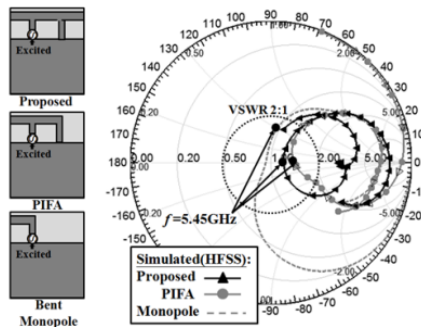


Fig. 2. Simulated input impedance of three antenna structures

From the above illustration, the left fed antenna is indeed an extension of the PIFA antenna. The only difference is the end piece on the right hand side. This piece acts as a part of the matching network for the left fed antenna, and also as a radiating element for the antenna at the right. The same comments are equally applicable to the end piece at the left. The single-plate structure indeed contains two PIFA-like antennas; thus constituting a MIMO antenna system.

2.3. Equivalent Circuit Model of the Proposed Design

Exact electromagnetic simulation in general requires complicated and lengthy computational efforts. Plus, results from electromagnetic simulation

often don't provide physical insight for antenna design. Circuit models for a MIMO antenna, if obtained, help to understand the behavior of each component in the structure; thus enable us to reach an optimal design quickly. Several publications on the design of antennas have reported equivalent circuit models [5-7]. In [5], resonator-based analysis through equivalent circuits was presented for the combination of mobile handset antenna and its chassis. In [6], equivalent circuit models for an antenna structure, as well as the resonance frequencies and impedance matching, were investigated. Discussed and supported by field simulations in [7], a monopole on a PCB was modelled as an R-L-C resonant circuit.

To obtain a circuit model for the proposed MIMO antenna, the bent monopole, as shown in Figure 3, was analyzed first. Due to symmetry, the entire MIMO antenna can be considered as two bent monopoles connected by the conducting strip. A bent monopole from its physical appearance can be considered as a transmission line, or more accurately, a double-strip coplanar waveguide [8], or simply a resonating antenna (a bent monopole). Using HFSS, we found Figure 3(a) structure has radiated enormously, when a gap of 4 mm was chosen. It had become a high impedance radiating structure. The double-strip coplanar waveguide only exhibits a proper less-radiating propagation mode when the gap was reduced to 1mm or less.

The bent monopole, Figure 3(a), was modeled as an equivalent circuit shown in Figure 3(b). It consists of L_s , C_p , C_s , and R_{rad} . L_s and C_p are the parasitic of the bent monopole. The radiation resistance (R_{rad}) was obtained from that of a monopole [9]. The capacitance C_s was chosen such that its impedance ($1/(j\omega C_s)$) is significantly small compared to R_{rad} at the resonance frequency, Figure 3(c). The component can be considered as a DC blocker. At low frequencies, there is very little radiation; thus, the currents will flow through the R_{rad} branch.

First, L_s was decided. As learned from a resonating inductor, for example, a wire, its inductance will drastically increase before it is turning into a capacitor at the self-resonant frequency (SRF). Considering a high impedance line [9], L_s was chosen about double the inductance of its propagation mode in this study. The capacitance, C_p , was picked such that the S_{11} of the circuit matches well with the S_{11} of the radiating bent monopole from the HFSS simulation. The equivalent circuit has captured the overall characteristics of a radiating bent monopole; but, it certainly has a much narrower band in its return loss characteristic. One reason may be

due to the fact that the equivalent circuit model has neglected the ohmic and skin-effect related losses.

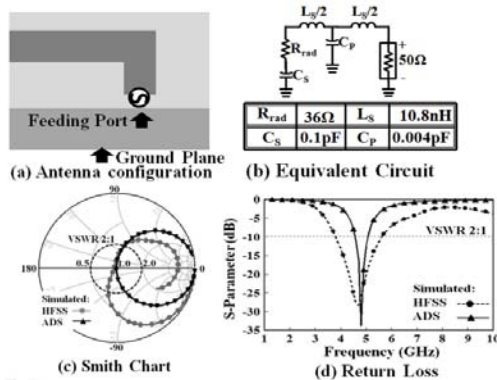


Fig. 3. Equivalent circuit representation of an inverted-L monopole, S_{11} in (c) and (d)

It may be worthwhile to note why only a single section of LC circuit, instead of several sections of LC circuits as needed in a transmission line structure, is sufficient to represent the bent monopole. True, a bent monopole is resonating at $\lambda/4$, ($e_{r,eff} = 1.5$, according to [9], and $= 45$ mm). According to transmission line theory, circuit with a length of $\lambda/4$ should be represented by several sections of lumped circuits. And, each section should be only of $\lambda/12$ in length or less. As stated, the bent monopole, with a gap of 4mm, is not considered as a coplanar wave-guiding structure. As shown and confirmed by [5-7], a single section of LC and R_{rad} are sufficient to represent a resonating bent monopole.

The equivalent circuit model for the proposed MIMO antenna system is shown in Figure 4(d), which employs the two back-to-back circuit models of Figure 3(a), connected by a metal strip in between. Figure 4(b) and 4(c) show the match in S_{11} . It can be inferred that on the middle of the connecting strip there exists a transmission zero (i.e., a current block). The transmission zero forms a good isolation of the MIMO antenna system.

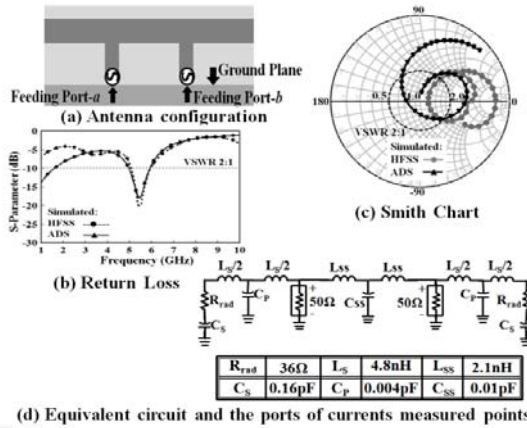


Fig. 4. Equivalent circuit representation of the 5-GHz MIMO antenna system

3. Experiment Results and Discussion

Figure 5 shows the measured reflection coefficients (S_{11} for antenna A and S_{22} for antenna B) and the isolation (S_{21}) between the two antennas. The isolation is only presented by the curves of S_{21} due to the symmetrical structure of the proposed design. Generally, the measured S_{11}/S_{22} of the single-plate antenna over the 5-GHz (5,150 - 5,850MHz) bands are below -10dB (about VSWR of 2), which meets the demanded bandwidth specifications for WLAN 5,150 ~ 5,350/5,725 ~ 5,850MHz bands operations.

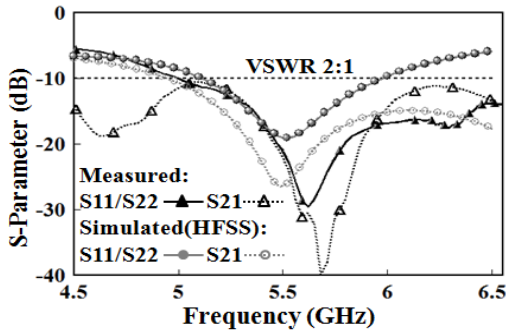


Fig. 5. Measured reflection coefficients (S_{11} for antenna A and S_{22} for antenna B) and isolation (S_{21}) between the two antennas for the proposed design

Figure 6 plots the measured envelope correlation ρ_e between the two antennas. The correlation coefficients were measured through the Bluetest reverberation chamber [10].

Figure 7 shows the far-field, 2-D radiation patterns at 5,250/5,750MHz, there are the center frequency of the 5,150~5,350MHz and 5,725~5,850MHz bands for antenna A and B, respectively. The patterns were normalized with respect to the maximum field strength among the major planes (the x - y plane cuts).

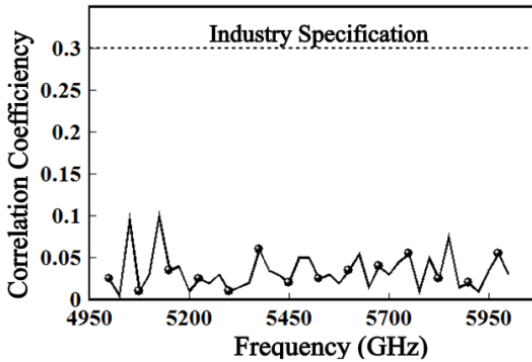


Fig. 6. Measured envelope correlation coefficients for the antenna system

For brevity, the patterns are only extended at the center frequencies of the operating bands. The radiation patterns were compared the difference diversity polarization between the port a or b excited for the system on the operating bands. According to the distinguish ability of the radiation patterns, there are $45^\circ \sim 50^\circ$ apart of the main radiated direction by excited the port a or b on 5.25GHz and 5.75GHz. These polarizations produce fine isolation mechanism for the MIMO antenna system.

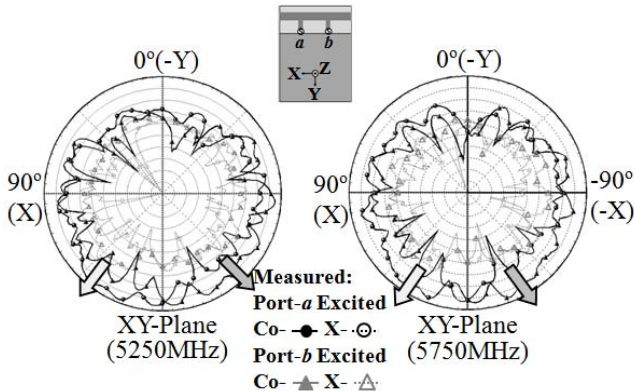


Fig. 7. Measured 2-D radiation patterns at 5.25/5.75GHz for excited by port *a*, and port *b*, respectively

Figure 8 shows the peak antenna gain and the radiation efficiency against frequency for the two monopoles. Because the two antennas are combination and symmetrically placed with respect to the PCB center, the gain and the radiation efficiency are the approximations. The peak gain measured in the 5-GHz bands for the two antennas is varies from 2 to 3 dBi, and the radiation efficiency is larger than about 57 %.

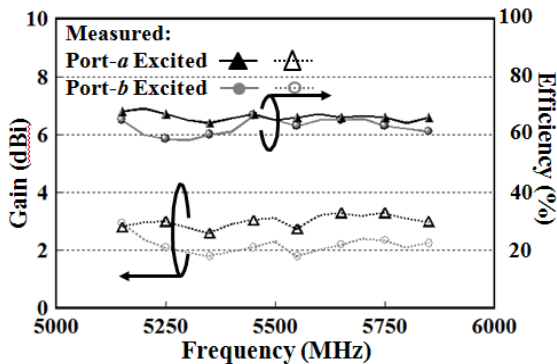


Fig. 8. Measured antenna gain and radiation efficiency for the two antennas

4. Conclusions

A printed MIMO antenna system with single-bodies, could providing good radiation properties in the 5-GHz bands for low-cost wireless application has been proposed and tested. The antenna system is manufacture of a single-plate and occupies a clearance layout area of 8mm(L)×24mm(W) on the top portion of the system PCB with a small ground plane. In this case, the antenna feeding network and the I-PEX connectors can be all placed on the small ground portion for practical applications. The results showed that the obtained antenna port correlation coefficient is less than about 0.1 and unlike the conventional MIMO antennas needed the more complex fabric to accommodate decoupling. The reflection coefficient and envelope correlation were also studied and measured in a reverberation chamber. The radiation patterns of the two monopoles cover the complementary space regions in general, and the antenna yields peak gain of about varies from 2 to 3 dBi, and with radiation efficiency exceeding about 57%. The influence of the surface currents, the near-fields were analyzed in detail for the effects of the configuration design. By the features of the physical structure design, the reverse excitation current steering, so as to obtain good isolation of the antenna system. The proposed design is also expected to be applied the wireless module-card solution in the form factor of a USB dongle.

References

- [1] D. Gesbert, M. Shafi, D.-S. Shiu, P. Smith, A. Naguib, *From theory to practice: An overview of MIMO space-time coded wireless systems*, **IEEE Journal on Selected Areas in Communications**, **21**(3), 2003, pp. 281-302.
- [2] S. Cui, Y. Liu, W. Jiang, S.-X. Gong, *Compact dual-band monopole antennas with high port isolation*, **Electronics Letters**, **47**(10), 2011, pp. 579-580.
- [3] T.-Y. Wu, S.-T. Fang, K.-L. Wong, *Printed diversity monopole antenna for WLAN operation*, **Electronics Letters**, **38**, 2002, pp.1625-1626.
- [4] T. Ohishi, N. Oodachi, S. Sekine, H. Shoki, *A method to improve the correlation coefficient and the mutual coupling for diversity antenna*, **IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium**, 2005, pp. 507-510.

- [5] P. Vainikainen, J. Ollikainen, O. Kivekas, I. Kelandar, Resonator-based analysis of the combination of mobile handset antenna and chassis, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, 50(10), 2002, pp. 1433-1444.
- [6] U. Bulus, K. Solbach, *Modelling of the monopole interaction with a small chassis*, **3rd European Conference - EuCAP 2009**, 2009, pp. 358 - 361.
- [7] U. Bulus, C. T. Famdje, K. Solbach, *Equivalent-circuit modelling of chassis radiator*, **GeMIC2009**, Munich, 2009.
- [8] C.R. Paul, **Introduction to Electromagnetic Compatibility**, Chapter 7, Wiley Inter-Science, New Jersey, 2006, p. 436.
- [9] R. K. Hoffmann, **Handbook of Microwave Integrated Circuits**, Chapter 13, Artech House, Norwood, 1987, pp. 368-370.
- [10] * * *, **Reverberation Test Systems**, Bluetest, Gothenburg, Sweden, [Online]. Available: <http://www.bluetest.se/products/reverberation-test-systems>

EFFECTS OF ANTENNA MODE CURRENTS (AMC) FOR ANTENNA DESIGN

Shun-Min WANG¹, Lih-Tyng HWANG¹, Yu-Lun HUANG¹,
Fa-Shian CHANG², Kai-Ming TSAI³

¹ Institute of Communications Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

² Dept. of Electronics, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

³ Dept. of Business Administration, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

¹ Institute of Communications Engineering, National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung 804, Taiwan

² Dept. of Electronics, Cheng Shiu University, Kaohsiung 804, Taiwan

e-mail: changfs@csu.edu.tw

Abstract: *We investigated the effects of ground on a small balanced antenna fed differentially (a balanced feed) and single-endedly (an unbalanced feed). Loop or folded loop (balanced) antennas with a balanced feed have been shown to exhibit characteristic of self-balance (only conduction currents excited on the radiating element). Such antennas are more stable (i.e., immune to the external variations), suitable for products such as notebook or tablet computers. Unbalance-fed loop antenna excited both self-balanced and quasi self-balanced modes that create a half integer. Such antennas are suitable for handsets where multi-bands are required. We found in simulation the unbalance-fed loop antenna without a physical ground (i.e., a lumped port was used) removed all the modes of half integer wavelengths. However, during experimental validation, we inevitably added a ground through the measurement cable and connector (SMA) to the loop antenna. Thus, half-integer modes are created. The half-integer mode creates trigger currents on the ground (SMA, Cable, and is called antenna mode currents). With SMA ground added in the simulation, the weakly excited 0.5λ mode that existed experimentally in the unbalance-fed loop antenna around 1.6-1.7GHz showed up. The presence of the SMA ground also explains the shift in resonance frequency. The common mode currents on the connector were validated by a close match in simulation and near-field (NF) scan measurement results.*

Keywords: MIMO antenna, single-plate, WLAN bands, Access-point

1. Introduction

In recent years, loop antennas have been frequently employed in handsets [1-4]. The key reasons are the antenna exhibits self-balance characteristic and immunity to the environment changes, due to the closed loop conduction currents. In planar inverted-F antenna (PIFA) design, the current loop is completed with displacement currents, thus, easily affected

by the environment. Moreover, PIFA employs the ground as part of its resonance body; almost half of the radiation energy at resonance is contributed by the ground. Figure 1 shows the reflection coefficients of loop antenna and PIFA at 2.44GHz operations. The length of the ground plane varied was impacted the resonance characteristics of the PIFA, and the loop antenna had less affected. As a consequence, when human head or hands are in a close proximity to the ground, the performance of the antenna is severely affected; the antenna gain could drop as much as 6 to 10dB [5].

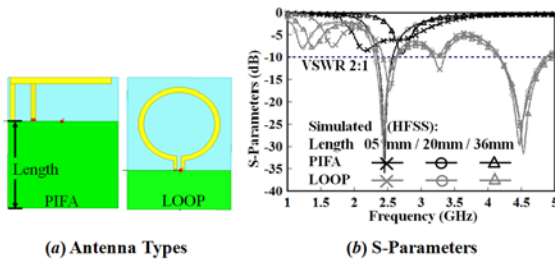


Fig. 1. Simulated S-parameters of ground length varied for PIFA and loop antennas

Loop antennas with full integer wavelengths ($1.0, 2.0, 3.0\lambda, \dots$) modes exhibit self-balance characteristic. Those antennas trigger less currents on the ground, thus less affected by human presence. The Specific Absorption Rate (SAR) of these antennas is smaller compared to that of monopole PIFAs. In [5, 6], the effects of balanced and unbalanced feeds on ground currents were studied. However, these articles did not analyze in details the excited modes due to these feeds. In this paper, we studied balance- and unbalance-fed loop antennas and their excited current modes. Figure 2 shows the reflection coefficients and near-field surface currents of balanced-fed (differential mode) and unbalanced-fed (single-endedly mode) loop antennas. We found in balance-fed loop antennas the excited currents are self balanced modes; that is, they are all of full integer wavelengths ($1.0, 2.0, 3.0\lambda, \dots$) current modes, corresponding to even numbers of current zeros. In the loop antennas that are unbalance-fed, there were both self-balanced, full integer wavelengths ($1.0, 2.0, 3.0\lambda, \dots$), and quasi self-balanced, half integer wavelengths ($0.5, 1.5, 2.5\lambda, \dots$) current modes, corresponding to even numbers and odd numbers of current zeros, respectively. By the experimental, the simulation results for balance-fed (differential mode) loop antenna show that 2.36 and 4.47GHz correspond to 1.0λ (2 zeros) and 2.0λ

(4 zeros) modes, respectively. However, the unbalanced-fed (single-endedly mode) loop antenna produce a mode of half integer wavelengths at 3GHz (1.5λ), there are also excited some full integer wavelengths (1.0, 2.0λ) at 2.35GHz and 4.28GHz, respectively.

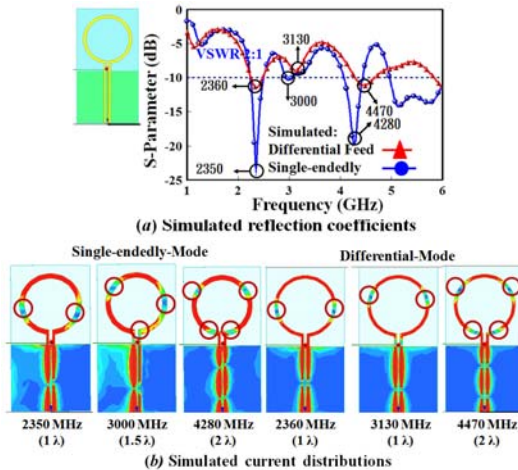


Fig. 2. Simulated reflection coefficients and near-field surface currents of balanced-fed (differential mode) and unbalanced-fed (single-endedly mode) loop antenna

2. Antenna Mode Currents

In Figure 3, two obvious discrepancies between the simulated and measured results. One is the resonance frequency is lower for the measured results; the other is there is a distinctly small resonance at 1.6GHz for the measured results.

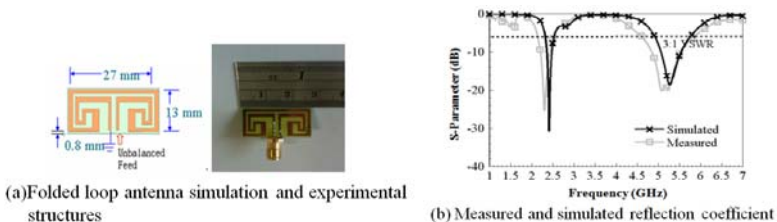


Fig. 3. Folded loop antenna simulation and experimental results

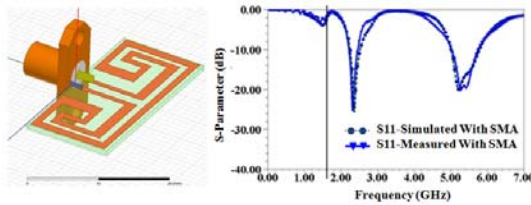


Fig. 4. Modified simulation and experimental results for folded loop antenna

We added the SMA connector to the single-ended fed folded loop antenna simulation. Plotting the simulated and measured results on the same graph, we found they are closely matched. Figure 6 shows evidence of the antenna-mode currents at 1.6GHz. It shows the magnetic field H_y that induced by the surface currents on the SMA connector.

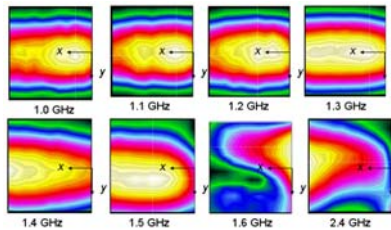


Fig. 5. Hy plots at various frequencies using Langer near field probes: RF-R (RF 3 mini)

In frequencies 1.0GHz to 1.5GHz, most fed signals were bounced back. At frequencies 1.6GHz and 2.4GHz, most signal energy was radiated out through the folded loop; however, there were still some currents on the SMA connector.

As mentioned in [7], the detrimental effects of the common-mode have to be dealt with, since common-mode currents can produce the same level of radiated electrical field as a much larger value of differential-mode currents. As pointed out in [8, 9], antenna mode currents are inevitably produced when the RFIC is actively working, as long as there is asymmetry in transmission lines and feed circuits. These active devices, either on a module or on an AA-IPD, are eventually landed on the mother board of the higher level system. Since the ground systems of different levels are tied together, it is important that the ground disturbances of the module or the

AA-IPD be quarantined, so they will not be propagated to the next level (system) ground.

3. Loop Antennas with Drastically Reduced Ground

We reduce the size of the ground of for structures **a** and **b** to a minimal to study the effects of reduced grounds. In both cases, we restricted the size of the radiating element to be within the 27mm by 13mm rectangle, as shown in Figure 6. In Structure **a1**, since it is necessary to have a reference (ground 0) to support a differential feed, a tiny ground of Π shape is present at the bottom of the radiation element in simulation. The outer dimensions of the Π shaped ground are 4.5mm by 4.5mm. For balance-fed Structure **a1**, it is necessary to change the feed to capacitive coupling, if the overall size is to remain the same as Structure **b1**.

The measurement was conducted using a 2-port (both single-ended) network analyzer. Using [10], the conversion of S-parameters from that of unbalanced single-ended feed to the differential balanced one was performed, and the reflection coefficient for differential feed was obtained. Simulated and measured S11 for Structure **a1** are shown in Figure 7, where we found that the resonant frequency at 2.46GHz, and it is an 1.0λ mode. The difference in the measured and simulated resonance frequencies is probably due to the larger ground of the experimental cables. The outer ground of the transmission cables provided, as a matter of fact, some interaction with the radiating element (i.e., capacitive coupling).

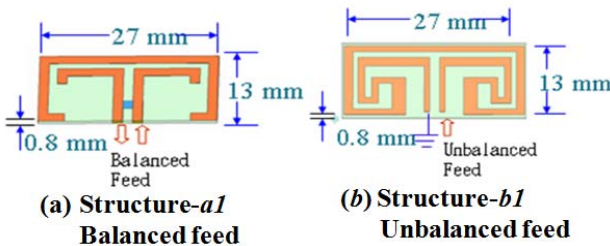


Fig. 6. Structure a1 on top, Structure b1 at bottom

We enlarged the ground size of Π from 4.5mm by 4.5mm to 18mm by 4.5mm, and found out that the resonant frequency did shift downward [9]. Structure **b1** was fed single-endedly. Effectively, the SMA ground becomes **b1** ground.

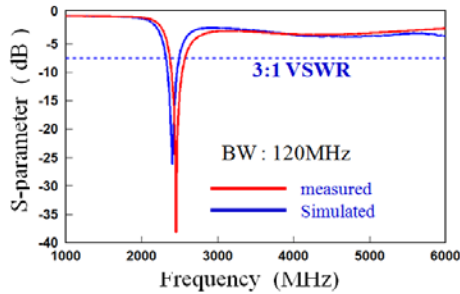


Fig. 7. Simulated and measured (differential mode) reflection coefficients for Structure **a1**.

The simulation results for **b1** show that 2.4, 2.85, and 5.28GHz correspond to 1.0λ (2 zeros), 2.0λ (4 zeros), and 3.0λ (6 zeros) modes, respectively. Note that in simulation, the physical ground is not present (that is, lumped port was used). That probably explains the disappearance of the modes of half integer wavelengths (0.5λ , 1.5λ , and 2.5λ), which exist in finite ground. There are, however, some obvious differences. First, at low frequency, there is a weakly excited mode at 1.5GHz. The mode appears to be induced by the unbalanced (single-ended) feed, which causes a leakage current, known as the common mode current, or antenna mode current according to [11], following on the SMA connector. Reviewing Figure 4, where 0.5λ mode was clearly present for the unbalance-fed loop antenna with a finite ground, this weakly excited mode could most likely be caused by the small added ground of the SMA connector. This common mode current can be reduced by a RF choke balun [12].

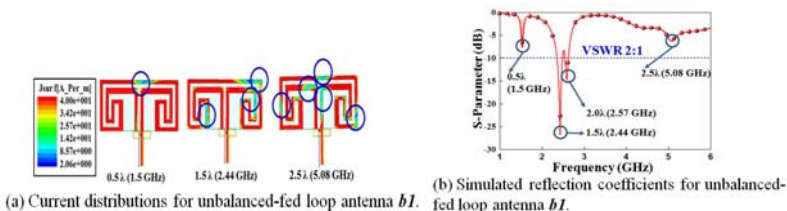


Fig. 8. Current distributions and S-parameter for unbalanced-fed loop antenna **b1**

Secondly, measured results show lower resonance frequencies than those of the simulated, Figure 9. It can be explained by the presence of the

SMA (feed) ground, which provides some capacitive loading to the radiating element. In simulation, the SMA ground was not present, since a lunnyed feed was used. To validate, we added an SMA to the loop radiating element, shown in Figure 10. As shown, the loop antenna was fed from the SMA, which connects to the radiating element single-endedly.

From the simulation, the antenna mode currents were present on the external surface of the SMA. It will be interesting to further detect the leakage current using a current probe [13].

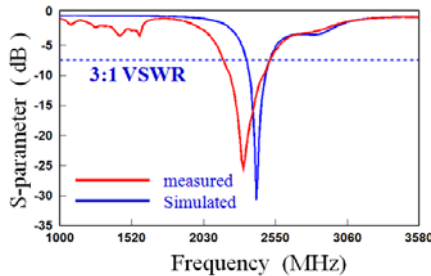


Fig. 9. Simulated and measured S_{11} for Structure *b1*

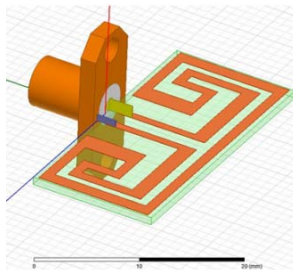


Fig. 10. Model of loop antenna and SMA connector (black and white lines are each 10 mm long)

Moreover, it is interesting to see if a printed choke balun [12] can be used to remove the radiation between 1GHz and 2GHz. The currents (called Antenna Mode currents in [11]) are further confirmed from HFSS simulation, Figure 11. Currents of both directions co-exist on the outer surface of the SMA connector, indicating the existence of antenna mode currents.

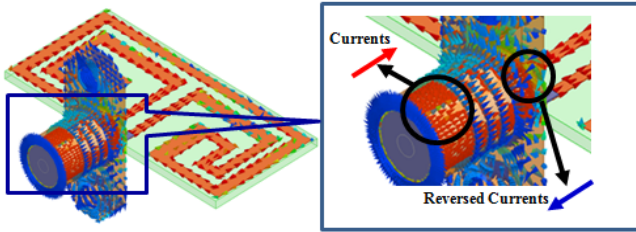


Fig. 11. Simulated near-field currents on the SMA connector ground at 2.3GHz (left); an expanded view on the right

In Figure 12, the measured radiation patterns of **b1** at 2.3GHz and 5.28GHz are shown. Because of the self-balance and modes of full integer wavelengths characteristics at these frequencies, the x - y and y - z plane have a distinct “8” radiation pattern; x - z has an omni-radiation pattern. All are very “smooth” (i.e., without un-even side-lobes), unlike the ones for **a1**, where there are two radiating elements, [8] (the outer metal and feed), and are not self balanced.

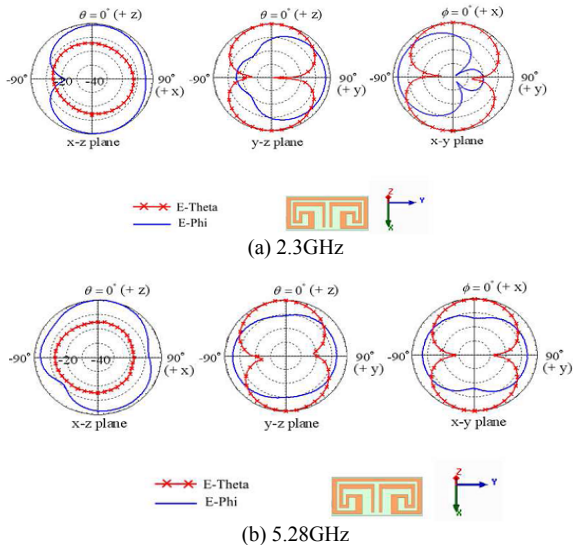


Fig. 12. Measure two-dimensional far-field radiation patterns for **b1**, at 2.3GHz (upper) and 5.28GHz (lower)

4. Conclusions

Printed (balanced structure) loop antennas with finite and drastically reduced grounds were studied in this paper. They were fed differentially (balanced) and single-endedly (unbalanced). We found that a balanced feed would require a ground as the reference, since the differential feed employs a dual feed of +1 and -1 signals, thus, a reference of zero (0) is absolutely needed. With grounds of finite sizes, the balance- and unbalance-fed loop antennas triggered self-balanced and quasi-balanced modes on the radiating element. They are self balanced (either pure or quasi) because they are less affected by the presence of a neighboring object, such as a human hand/finger. This is due to the conduction currents present on the radiating element, unlike PIFA which had displacement currents. The ground currents in the balance- and unbalance-fed loop antennas were also small compared to that in an unbalance fed PIFA.

We also extended the study to include loop antennas with a minimal ground (balanced feed which need a reference zero) and without a ground (unbalanced feed). In simulation (i.e., a lumped port is used), unbalance-fed loop antenna without a physical ground has eliminated the modes of half integer wavelengths (0.5 , 1.5 , and 2.5λ) that are present in the finite ground case, Figures 4. However, in experiment validation, we inevitably added a ground to the loop antennas through the measurement cables or connectors. This explains the existence of the lower frequency 0.5λ mode that was present in the measurement results.

References

- [1] Y.W. Chi, K.L. Wong, *Compact multiband folded loop chip antenna for small-size mobile phone*, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, **56**, 2008, pp. 3797-3803.
- [2] K.L. Wong, W.Y. Chen, *Small-size printed loop antenna for penta-band thin-profile mobile phone application*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **51**, 2009, pp. 1512–1517.
- [3] Y.W. Chi, K.L. Wong, *Very-small-size printed loop antenna for GSM/DCS/PCS/UMTS operation in the mobile phone*, **Microwave and Optical Technology Letters**, **51**, 2009, pp. 184-192.
- [4] Y.W. Chi, K.L. Wong, *Quarter-wavelength printed loop antenna with an internal printed matching circuit for GSM/DCS/PCS/UMTS operation in the mobile phone*, **IEEE Transactions on Antennas and Propagation**, **57**, 2009,

pp. 2541-2547.

- [5] H. Morishita, H. Furuuchi, K. Fujimoto, *Performance of balance-fed antenna system for handsets in the vicinity of a human head or hand*, **Proceedings of the IEEE Microwaves, Antennas & Propagation**, **149**, 2002, pp. 85–91.
- [6] M. Tien, *Design of Miniaturized Printed Circuit Board Antennas for 802.11n MIMO Application*, **Master's Thesis**, National Sun Yat-Sen University, June 2011.
- [7] R.P. Clayton, **Introduction to Electromagnetic Compatibility**, Chapter 8, Second edition, John Wiley and Sons, 2006.
- [8] M. Tien, L.-T. Hwang, *Miniature Loop Antennas with Balanced and Unbalanced Feeds*, **Proceedings of Asia-Pacific Microwave Conference**, Melbourne, Australia, 2011.
- [9] D.-C. Tsai, *Measurement of Balanced Devices Using Vector Network Analyzers*, **Master's Thesis**, National Sun Yat-Sen University, July 2002.
- [10] R.P. Clayton, **Introduction to Electromagnetic Compatibility**, Chapter 5, Second edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2006, p. 1013.
- [11] C. Icheln, J. Krogerus, P. Vainikainen, *Use of balun chokes in small-antenna radiation measurements*, **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, **53**(2), 2004, pp. 498–506.
- [12] * * *, **Langer EMV-Technik**, IC Test System ICR Probes, GmbH, 2011, <http://www.langer-emv.de/en/products/ic-measurement/field-measuring-on-ic/icr-near-field-microprobes/>

THE USE OF CLAY AS A BUILDING MATERIAL IN MODERN TECHNOLOGIES

Veronica CAZAC, Viorica CAZAC

State University of Moldova, Faculty of Physics and Engineering

e-mail: veronika_kazak@mail.ru

Abstract: *Housing construction is a human anthropogenic system of protection from external climatic influences. The capacitive concept that characterizes the quality of the home is comfort which is determined by microclimatic parameters like temperature and humidity. From the point of view of comfortness, clay is a natural building material which is superior in quality than industrial building materials, but it also has disadvantages like the mushrooms which develop within mixtures of clay and a low resistance of clay building blocks to seismic actions. However there is a solution to use plastic waste materials with hygroscopic properties as additions to clay and strengthening of the clay constructive elements with polymer fittings.*

Keywords: ecological houses, clay constructions, clay building blocks, indoor climate.

1. Introduction

Housing construction is a human anthropogenic protection from outside weather influences. Human needs for housing construction are fully merged in the concept of quality, which involves a complex of properties that characterize the appropriateness of buildings used according to their functional purpose. The capacitive concept that characterizes the quality of housing is comfort, which is a combination of factors, such as hygiene, safety and functionality. The traditional component of comfort is the environmental hygiene which is determined by microclimatic parameters such as temperature, humidity, radiation to and from the surrounding objects and the level of air pollution in a certain room.

Main exponents of microclimatic conditions are moisture and heat regime of the rooms. In moderate and cold climates, people spend about 90% of their time indoors, which motivates people's aspirations to live in a balanced and healthy indoor environment.

Quality of constructions and constructive quality of buildings has a significant impact on health and the feeling of "comfort" of dwellers. This interdependence between the quality of building and the quality of life plays an important role in modern constructions.

For the convenience of people is not only important indoor climate in winter but also indoor climatic conditions in hot weather because it is irrelevant whether the indoor temperature in summer reaches values of 25, 30, 35°C or even higher. It should be also noted that the psycho-physical efficiency decreases with increasing temperature above 25 ° C. High temperatures become unbearable and lead to installation of ventilation and insulation systems. Studies show that PVC windows and air conditioning affects organisms and the air is even more polluted than outside. Vapors emanating from the paint on the walls, the floor varnish, modern furniture made from PAL and PFL, contain a harmful gases, which is sustained between the window glasses and eventually affect the lungs and airways. Air conditioning, piped recycled dust and microorganisms can cause severe allergies, especially in sensitive individuals.

2. New systems of making art work

Researches made by Grandjean (1972) and Becker (1986) [1] have demonstrated that the relative humidity of less than 40% over a period of time mucous membrane can dry out resulting in decreased cold resistance and other related diseases. This is because normal epithelial tissue of the mucous membrane of the trachea absorbs dust, bacteria, viruses, etc., and brings them into the mouth by a wave-like motion carried by epithelial hairs. If this transport system is affected by absorption and dryness then foreign bodies can reach the lungs and cause health problems. A high relative humidity up to 70 %, has many positive consequences like it reduces the dust content in the air, activates skin protection mechanisms against microbes , reduces the life of many bacteria and viruses as well as odors and static load from the surfaces and objects of the room. A relative humidity of more than 70% is normally felt uncomfortable due to the reduction of oxygen in the blood in a warm and humid climate. If the air is cold and wet it may cause rheumatic aches. Fungi grow commonly in closed rooms where humidity rises above 70% to 80%. Fungal spores in large quantities can cause various diseases and allergies. Based on these observations, it was concluded that the moisture in the room should be at least 40 % and less than 70 % .

People's desire to live in a balanced and healthy indoor environment determined using modern technologies of construction of the clay material in buildings. The clay can absorb and release moisture quickly and to a greater extent than any other building material keeping indoor climate balance.

Experiments made by Forschungslabor für Experimentelles Bauen (Building Research Laboratory, or BRL) at the University of Kassel [1] shows that the first layer with a thickness of 15cm of a clay wall mending can absorb about 300g of water per m^2 of the wall within 48 hours, if the environmental humidity suddenly rises from 50% to 80%. However, blocks of limestone and pine wood of the same thickness absorb only about 100g/ m^2 , plaster from 26 up to 76g/ m^2 . Measurements made over a period of eight years in a newly built house in Germany, with all exterior and interior walls made of clay, have shown that the relative humidity in the house was constantly 50% all year round. Fluctuations were only 5% to 10% and thereby ensuring deflected healthy conditions with low humidity in summer and high in winter. From the point of view of ensuring comfortable conditions of housing, clay is a natural building material which is superior in quality than other industrial building materials like concrete, brick and other artificial building materials.

Recently developed advanced techniques used for the constructions of clay demonstrate the value of not only buildings out for its own purposes, but also for industrialized constructions made by entrepreneurs. Advantages of clay to create comfortable conditions for life have caused a trend of increasingly strong for clay buildings. Clay houses are preferred also because of ecological and healthy living environment.

Modern houses that have clay as main building material have a particular characteristic appearance. It can be traditional or modern, simple or sophisticated, modest or impressive. Swiss architect Peter Vetsch [2] has made a name for himself with his earth-house architecture (Fig. 1). To date He has built over 70 earth houses in Switzerland and other countries Throughout the World.



Fig. 1. Modern clay house. Swiss architect Peter Vetsch signs unique design of houses built of clay, based on the concepts of organic architecture

Earth Houses by Peter Vetsch is based on the interpretation of year environmentally conscious, ecological and progressive architecture. The use of clay allows him to create building shells which encompass maximum space volume with a minimum of surface area, an ideal form for energy saving. These constructions avoid right angles. Their spatial diversity overcomes the monotony of standardized traditional designs. The curvy forms of the earth-houses are an ideal synthesis between form and function. The emotional form is an homage to the natural environment. The home's organic shape rolls with the landscape. Like any other building material clay has its disadvantages. The moderate climatic conditions and high humidity, the elements of clay mixed with organic material develops mushrooms, releasing a strong specific smell. This, in extreme cases, can cause allergies. Therefore, proper ventilation must be provided during construction so that the components of construction to dry quickly. After the walls were completely dried, which can take several months or even a year or more, depending on their thickness and climate, fungi do not produce spores. However, spore formations may recur if the water passes through the wall or from the outside through leaks or condensation inside. Another disadvantage of mixtures of clay is shrinkage in the drying process. This negative property is confirmed by author's attempts who have prepared a few blocks out of clean clay. After drying, the result of contraction is cracked blocks (Fig. 2).



Fig. 2. Pure clay brick, cracked after drying and the shrinkage results

It is proposed to a solution to these disadvantage by manufacturing a building block as claimed in patent 2011.12.31 MD 297 D [3], with high mechanical and isolative properties which are also low-cost out of waste materials, in particular polymer wastes with hygroscopic properties, which lead to uniform drying and maintaining optimal moisture of the blocks, environment protection by using ecological components and waste polymers that are cheap and simplify the process of making the building

block. Experimental tests showed that the proposed method provides better structural properties of clay blocks.

A disadvantage of construction elements of clay as a building material is low resistance to seismic loads. In this context, it is noteworthy that research conducted by the Academy of Science of Moldova, after the earthquake of August 31, 1986 (measuring 7-8 on the Richter scale) have established that many constructions of clay were not affected seriously, compared with other constructions. Some buildings within 50 years have suffered three earthquakes and after repair could be exploited. It turned out that in many cases, collapse of buildings during earthquakes have been caused not because of the use of clay as a building material, but rather because of faulty structural design and execution of construction works [4].

It turned out that houses resist to earthquake shocks which have roofs and walls light flexible due to ductility resistance structure. Quality of earthquake-resistant structures can be expressed by the formula: quality = resistance x structural ductility. This means that the lower the resistance of a given structure, the greater must be its flexibility.

The buildings are mainly struck by the throttle horizontal ridge of earth movement. Vertical accelerations created by seismic activity, represents less than 50% of the horizontal ones. The main danger during earthquakes is that the walls form cracks, which result in danger of their falling down. Therefore, one of the main structural tasks when designing earthquake-resistant buildings, it is to ensure that the walls will not fall. In traditional technologies for increasing resistance to seismic actions the clay walls should be strengthened with elements of wood, steel or concrete.

Building elements have less flexibility than the clay wall. Under the action of seismic efforts deformations of clay building elements will not be uniform (deformations of their building elements will be smaller). In this case the elements will cause consolidation of clay shear walls that will cause damage to the walls (Fig. 3).

To remove this negative effect it is proposed to implement a new method of producing clay walls, namely the use of building elements with equivalent flexibility of clay wall. The invention relates to methods of implementation of the of clay walls. The method increases the seismic resistance by strengthening constructions of clay elements with a greater flexibility than the flexibility of the clay walls. The disadvantage of this method consists in the appearance of the of clay walls which lead to cutting forces which cause damage.

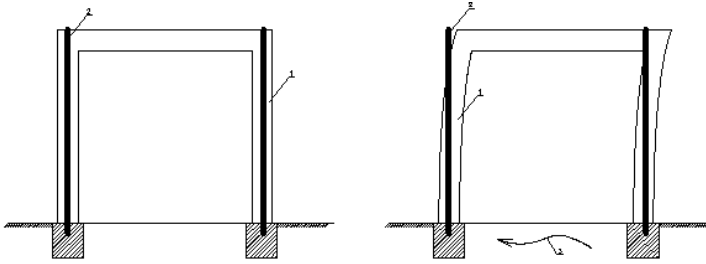


Fig. 3. Constructions behavior against seismic activity:
 1 - bearing construction with high flexibility;
 2 reinforcing elements with great flexibility;
 3 - seismic action vector.

The problem, which is solved by the invention MD 615 Z2013.10.31 [5], is the strengthening of the clay wall in a horizontal position with mesh wires (strands) of polypropylene with equivalent flexibility of a clay wall flexibility. In the vertical positioned clay walls bar it is strengthened by polypropylene bars with equivalent flexibility of clay wall flexibility. The invention is explained by Picture. 3, showing the implementation of the intersection of two walls of packed clay.

3. Conclusion

The result consists in obtaining a packed clay construction with high resistance to seismic actions.

References

- [1] G. Minke, **Building with Clay. Design and Technology for Sustainable Architecture**, Symmetry Publishing, Bucharest, 2008.
- [2] ***, <http://www.mallorca-architekt.de/1578.0.html?&L=2>
- [3] V. Cazac, G. Gaina, **Brevet de invenție de scurtă durată, MD297Z** 2011.12.31, Kishineu, 2010.
- [4] A.V. Drumea, N.V. Sebalin, N.N. Scladnev, S.S. Grafov, V.I. Oizerman, **The Karpatsky Earthquake 1986**, Publishing Science, Kishineu, 1990.
- [5] O. Cazac, V. Cazac, O.O. Cazac, Ș. Sochirca, **Brevet de invenție de scurtă durată, MD615Z**, 2013.10.31, Kishineu, 2013.

PHOTOVOLTAIC DEVICES BASED ON HIGH BAND GAP THIN FILM II-VI COMPOUNDS

Tamara POTLOG, Petru DUMITRIU, Dumitru DUCA

*Physics Department and Engineering, Moldova State University, 60, A. Mateevici str.,
Chisinau, MD 2009, Republic of Moldova*

e-mail: tpotlog@gmail.com

Abstract: *This paper describes the photovoltaic properties of ZnSe/CdTe, CdS/CdTe and ZnTe/CdTe thin film heterojunctions (HJs). The photovoltaic parameters have been studied by dark and illuminated current– voltage (J – U) characteristics and the external quantum efficiency (EQE). The cell efficiency reaches ~10%, 6% and ~4 % for CdS/CdTe, ZnSe/CdTe and ZnTe/CdTe devices, respectively. The EQE= $f(\lambda)$ dependencies show that the shape of these characteristics depends on the layer thickness.*

Keywords: *thin film, photovoltaic device, quantum efficiency, CdTe*

1. Introduction

A_2B_6 polycrystalline thin films are of interest since they hold promise of high performance combined with low cost. Among all the thin film solar cells CdTe is still holding the topmost position for large scale PV industrial production as well as at the lower cost of USD 0.75 [1].

The CdTe First Solar modules are manufactured in a “superstrate” configuration, where the light passes through the glass substrate before reaching the CdS/CdTe junction. First Solar produced 60x120cm thin-film CdS/CdTe photovoltaic modules with an efficiency of 14.4% [1]. Among the II-VI semiconductors, CdTe polycrystalline thin films were recognized as promising absorbers for thin-film photovoltaic devices because of their near optimum direct band gap of ~1.5 eV and their high absorption coefficient [2].

CdTe can exhibit both n - and p -types of conductivity. As a result of recent advances in the efficiencies of CdTe-based solar cells, [3-8] interest in this material for thin film terrestrial photovoltaic applications has increased. Wu et al. [9] have reported on a CdTe/CdS solar cell with an efficiency of 16.5%. The best processing technology of CdTe thin-film solar cells with laboratory efficiency of ~17% in general consists of a glass/SnO₂/Cd₂SnO₄/CdS/CdTe stack. This highest efficiency is obtained

using CdS buffer layers deposited by chemical bath deposition (CBD) [10]. The main aim of this paper is to demonstrate the possibility to manufacture other types of CdTe photovoltaic devices with high efficiency. In this paper we used three types of window materials: CdS and ZnSe as an n-type heterojunction partner to p-CdTe and ZnTe as a p-type partner to n-CdTe to fabricate ZnSe/CdTe, CdS/CdTe and ZnTe/CdTe thin film heterojunctions (HJs) photovoltaic devices. The photovoltaic parameters have been studied by current – voltage (J–U) characteristics and the external quantum efficiency (EQE).

2. CdS/CdTe photovoltaic devices

The photovoltaic characteristics of CdTe thin film HJs photovoltaic devices were investigated through the wide band gap components at the room temperature (300 K) and illumination 100mW/cm^2 . In order to see if there is any effect on the photovoltaic parameters due to the small variation in the substrate temperature of the CdTe layer we investigated the current-voltage characteristic of the solar cells, changing the substrate temperature from 300°C to 340°C . We chose this domain of temperatures because the results on the properties of the CdTe films deposited at a substrate temperature higher than 350°C were investigated by other researchers [11]. The influence of the CdTe thin film substrate temperature on the photovoltaic characteristics of CdS/CdTe solar cells is illustrated in Figure 1.

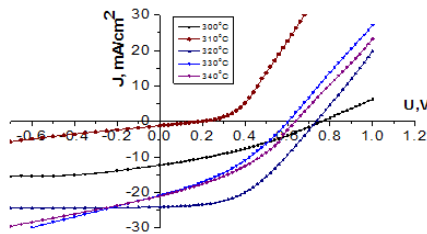


Fig. 1. Current-voltage characteristics of the CdS/CdTe/Te photovoltaic devices for different substrate temperature.

The best photovoltaic parameters for CdS/CdTe photovoltaic devices were achieved at the substrate temperature of 320°C and the source temperature of 590°C . As one can see from Table 1 the value of the open circuit voltage (U_{oc}) and the current density (J_{sc}) achieve 0.81 V and 22.75 mA/cm^2 , respectively. The CdS/CdTe solar cells with efficiency (η) of 9.56 % were obtained. The fill factor (FF) is low in general.

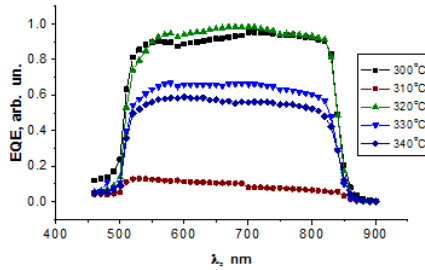


Fig. 2. EQE of the CdS/CdTe photovoltaic devices for different substrate temperatures

According to the theory [12] the fill factor is determined by the series resistance, the saturated dark current density (J_0) and the diode quality factor (A). The J_0 and A of the CdS/CdTe/Te cells are in the range of $10^{-9} - 10^{-7}$ A/cm² and 1.7-3.6, respectively. As one can see from the table, the low value of FF is mainly determined by the high value of the series resistance (Table I) which is due to the high resistivity of CdTe thin films and probably to the fact that the cells wet CdCl₂ treatment may contain oxide on the surface of CdTe. Also, it is well-known that the photovoltaic parameters, especially the open circuit voltage of polycrystalline cells, depend on the grain size and grain boundaries. According to [9] in large grain size ranges the U_{oc} is controlled by both the space-charge and the recombination current density, but in small grain size ranges it is controlled only by the recombination current density. We assume that the small efficiency of CdS/CdTe thin film HJs is caused by the large grain size. The diode ideality factor is found to vary with grain size.

Table 1. Photovoltaic parameters of CdS/CdTe photovoltaic devices

T_s °C	d μm	J_{sc} mA/cm ²	U_{oc} V	FF %	η (%)	R_{sh} Ω cm ²	R_s Ω cm ²	A dark
300	12.5	12.27	0.76	33.27	3.1	758.2	13.68	2.9
310	24.8	1.18	0.19	25.77	0.06	1480.6	10.96	3.6
320	4.7	22.75	0.81	51.87	9.56	2917.4	10.63	2.1
330	2.6	20.82	0.60	35.91	4.5	640.5	10.66	1.9
340	1.25	20.98	0.65	36.43	5.02	860.9	11.26	1.7

The external quantum efficiency (EQE) curves for front illumination of CdS/CdTe photovoltaic devices with different substrate temperatures are shown in Figure 2. The thickness of the deposited CdS film in all cases was 0.32 μm. The analysis of the EQE (λ) curves showed that this small variation of the substrate temperature of the CdTe layer does not have a

strong influence on the form of quantum efficiency spectra, but has the most influence on the carrier generation and collection.

The quantum efficiency (EQE) for all the solar cells is reasonably good for wavelengths between 520 nm and 845 nm. There is a 10% mismatch between the lattice constant of CdS and CdTe. This mismatch induces strain, which creates interface states. It seems that CdCl₂ directly passivates the defect at the CdS/CdTe interface and promotes the inter-diffusion of S and Te at the junction. The annealing of the junction reduces these interface states and the number of defects that act as recombination centers. This in turn increases the carrier lifetime and increases the current density and the open circuit voltage [10].

The device obtained at a substrate temperature of 320°C has a high collection in the visible region of the spectrum. Thus, the substrate temperature for the deposition of the CdTe layer has a striking effect on the cell performance of the solar cells.

3. ZnSe/CdTe photovoltaic devices

The current density-voltage (J - U) characteristics of ZnSe/CdTe thin film HJs solar cells dependence on the ZnSe layer thickness is illustrated in Figure 3. The photovoltaic parameters are presented in Table II. The highest efficiency was achieved for ZnSe/CdTe thin film HJs with a thicker ZnSe buffer layer. As in the case of CdS/CdTe solar cells the fill factor is low for all cells. Decreases in series resistance and saturation current density are necessary to obtain high-efficiency cells.

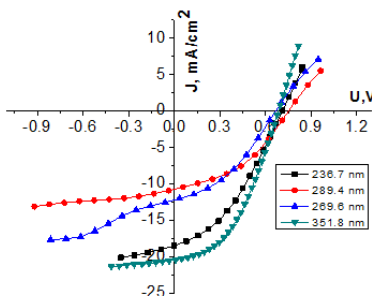


Fig.3. Current-voltage characteristics of the ZnSe/CdTe photovoltaic devices with different thicknesses of ZnSe film

We believe that because of the larger mismatch (~12%) between lattice parameters of ZnSe and CdTe materials the grain boundary interface

state density minimizes more the efficiency of these cells than in the case of CdS/CdTe thin film HJs.

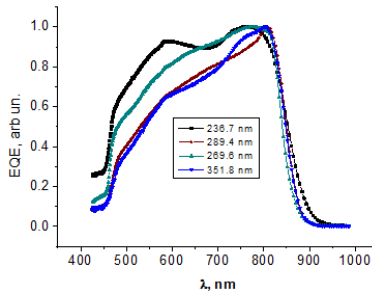


Fig.4. External Quantum Efficiency of the ZnSe/CdTe photovoltaic devices with different thicknesses of ZnSe film

The external quantum efficiency (EQE) (Figure 4) for these cells shows that the shape of these characteristics depends on the ZnSe layer thickness. In the case of the samples with a thicker ZnSe film, most of the space charge is situated in CdTe and in a solid solution layer formed at the interface due to the diffusion of the component elements, and the EQE is determined by the electron-hole generation in them. The redistribution of the electron-hole pair generation occurs with the decrease in the thickness of the ZnSe thin film.

Table 2. Photovoltaic parameters of ZnSe/CdTe photovoltaic devices

d , nm	J_{sc} , mA/cm ²	U_{oc} , V	FF	η , %	R_{sh} , Ω·cm ²	R_s , Ω·cm ²	J_0 , A/cm ²
236.7	18.44	0.7	0.38	4.92	157	19.51	$2.5 \cdot 10^{-7}$
289.4	10.73	0.75	0.41	3.24	166.6	34	$6.8 \cdot 10^{-6}$
269.6	12.21	0.66	0.38	3.10	213.3	38.8	$9 \cdot 10^{-6}$
351.8	20.49	0.68	0.43	6.01	1500	22	$2 \cdot 10^{-5}$

4. ZnTe/CdTe photovoltaic devices

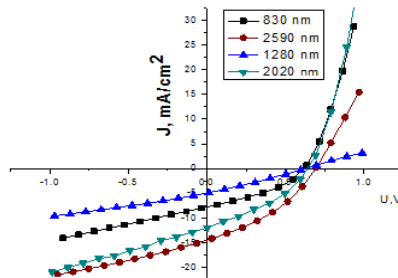
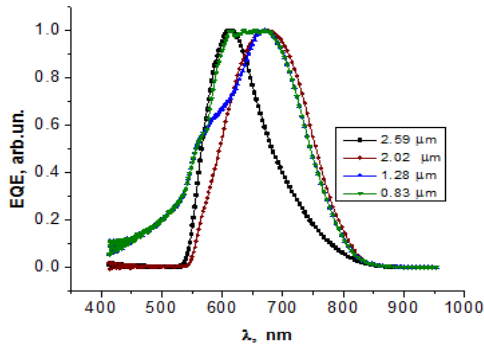
Figure 5 shows the current density-voltage characteristic of a *p*-ZnTe/*n*-CdTe thin film HJs. The photovoltaic parameters are shown in Table III. The highest efficiency for ZnTe/CdTe thin film HJs is ~ 4%. The FF is also small as in the case of the other two thin film HJ cells. The EQE spectra of these thin film heterojunction solar cells are given in Figure 6.

The most effective separation of charge carriers occurs in the ZnTe/CdTe cell with a thinner ZnTe film. This can be judged from the form of the EQE spectra.

Table 3. Photovoltaic parameters of ZnTe/CdTe photovoltaic devices

d , nm	J_{sc} , mA/cm^2	U_{oc} , V	FF	η , %	R_{sh}	R_s
					$\Omega\cdot\text{cm}^2$	$\Omega\cdot\text{cm}^2$
830	7.76	0.61	0.37	1.75	144	27
2590	14.6	0.69	0.39	3.98	72	30
1280	7.8	0.61	0.18	0.86	172	98
2020	12.03	0.64	0.36	2.81	91	20

The form of the EQE curves is characterized not only by the electron-hole generation and collection, but it is determined by the composition of the layer which is formed at the interface. The spectra of the EQE with thicker ZnTe with a maximum at 675 nm reflect contributions to the photovoltaic effect of the charge carriers generated in the probably formed ZnCdTe solid solution layer. The increase of the Zn contents in ZnCdTe solid solution layer shifts the maximum in the short wavelengths.

**Fig. 5.** Current-voltage characteristics of the ZnTe/CdTe photovoltaic devices with different thicknesses of the ZnTe film**Fig. 6.** EQE of the ZnTe/CdTe photovoltaic devices with different thicknesses of the ZnTe film

5. Conclusions

The main factors that limit the efficiency of all photovoltaic devices are the high series resistance and interfacial recombination. The higher open-circuit voltages are achieved when CdS layers are used as a window layer. The EQE investigations show that generated carriers are more efficiently collected at the CdS/CdTe interface thin film heterojunction photovoltaic devices.

Acknowledgments

This research was supported by the EU 7th Framework Program PEOPLE International Research Staff Exchange Scheme project “Development of Flexible Single and Tandem II-VI Based High Efficiency Thin Film Solar Cells” GA-2008, No. 230861.

References

- [1] www.firstsolar.com/
- [2] J.J. Loferski, **J. Appl. Phys.**, **27**(7), 1956, p. 777.
- [3] H. Matsumoto, K. Kuribayashi, Y. Komatsu, A. Nakano, H. Uda, S. Ikegami, **Jpn. J. Appl. Phys.**, **22**, 1983, p. 891.
- [4] D. Bonnet, M. Hart. **Proceedings of the 2nd World Photovoltaic Solar Energy Conference**, 1998, pp. 397–405.
- [5] S.S. Chu, C. Ferekides, C.Q. Wu, J. Britt, C. Ward. **J. Appl. Phys.** **70**, 1991, pp. 7608–7612.
- [6] B. M. McCandless, H. Hichri, G. Hanket, W. Birkmire, **Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaics Special Conference**, 1996, pp.781–788.
- [7] A. Gupta, A.D. Compaan, **Appl. Phys. Lett.**, **85**(4), 2004, p. 684.
- [8] A.N. Tiwari, G. Khrypunov, F. Kurdzesau, D.L. Batzner, A. Romeo, H. Zogg, **Prog. Photovoltaics: Res. Appl.**, **12**, 2004, p. 33.
- [9] X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, et al., **NCPV Program Review Meeting Lakewood**, Colorado 14–17 October 2001, pp. 47–48.

- [10] E. Marín, J. Santoyo, A. Calderón, O. Vigil-Galán, G. Contreras-Puente, **J. Appl. Phys.**, **107**, 2010, pp. 123701- 123707.
- [11] C. Ferekides, J. Britt, **Solar Energy Mater. Solar Cells**, **35**, 1994, p. 255.
- [12] S.M. Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, John Wiley & Sons, New York, 1981.

STUDY BY THERMAL ANALYSIS OF NEW COMPOUNDS WITH POTENTIAL PRACTICAL APPLICATIONS

Anca Mihaela MOCANU, Constantin LUCA

*“Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi,
Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection,
71 A D.Mangeron Ave, 700050, Iasi, Romania*

e-mail: luca.constantin@ymail.com

Abstract: *In the present paper new phenoxyalkylcarboxylic acids derivatives (azomethines) are investigated for their structure - thermostability - degradation mechanism correlation by applying the TG-DTG-DTA thermal methods. The results of thermal analysis are indicative of a complex degradation mechanism that is characteristic of every sample. Some similarities noticed between these compounds reflect also the influence of their chemical structure. The initial degradation temperatures resulting from the TG-DTG-DTA analysis afforded the estimation of the temperature range where these compounds could be used and stored which is an useful information regarding their possible practical applications and also of some derivatives as herbicides, plant growth stimulators, fungicides, acaricides.. Apart from this, the presence of the azo group in the structure of these new compounds could make possible some useful applications for dying proteic fibres.*

Keywords: azomethines, thermal analysis (TG-DTG-DTA), thermal stability, action mechanism.

1. Introduction

The herbicidal and auxin action of aryloxyalcan-carboxylic acids and their derivatives has been knowing for long time and this important group of chemical compounds is still thoroughly studied nowadays [1-4].

By carrying on our previous studies in this field [5-8], the present paper is devoted to the synthesis and thermal characterization by TG-DTG-DTA thermal methods [5-12] of three new azomethines 4-amino benzaldehyde- {2-[4-(sulfonamino)-2-methylfenoxi]ethyl}hydrazone)(**1**), 4-dimetilaminobenzaldehyde- {2-[4-(sulfonamino)-2-methyl-fenoxi]ethyl}hydrazone)(**2**) and 4-chlorobenzaldehyde- {2-[4-(sulfonamino)-2-methyl-fenoxi]ethyl}hydrazone)(**3**), under nitrogen atmosphere, in order to elucidate the correlation between their chemical structure, thermal stability and degradation mechanism.

The quantitative analysis by TG-DTG and the obtained curves under nitrogen atmosphere afforded a discussion on the thermal degradation mechanism.

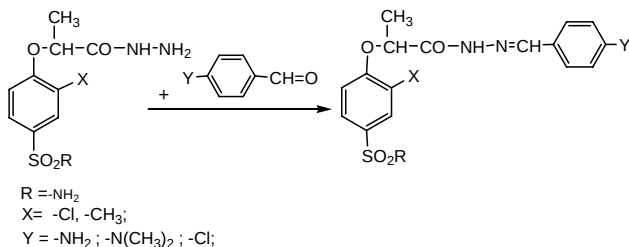
The compounds under study were found to suffer a thermal degradation into two stages, the first one being the most significant among them. For every compound under study the quantitative analysis by TG-DTG indicates the first chemical process in the first stage till the temperature corresponding to the inflexion to consist in the elimination of the $\text{NH}_2\text{-SO}_2\text{-}$ group being then followed by the processes of specific degradation in correlation with the substitute nature.

The melting temperatures estimated by both DTA [13-15] under nitrogen atmosphere and Boetius method were in good agreement.

2. Experimental

Materials

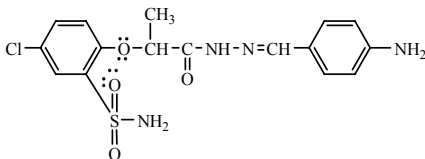
The azomethines were obtained by the reaction of the hydrazides with p-aminobenzaldehyde, p-dimethylamino-benzaldehyde and p-chloro-benzaldehyde according to the reaction in scheme 1:



Scheme 1. Syntheses of azomethines

The synthesis optimum conditions as well as the elemental analysis data and the NMR spectral measurement confirmed the formation of the corresponding azomethines as new compounds. The mention has to be made that these compounds were separated with acetone as a solvent, $T_b = 56^\circ\text{C}$, evaporation temperature.

In figure 1 the structures of the obtained azomethines, their chemical formula, IUPAC denominations, molecular weights, and melting points measured by the Boetius method are given.

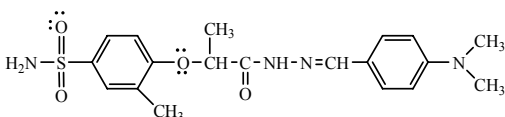


4-aminobenzaldehyde {2-[2-(sulfonamido)-4-chlorophenoxy]ethyl} hydrazone (**1**)

Chemical formula: $C_{16}H_{15}N_4O_6SCl$

Molecular weight: 426.5

Melting point: 195-198

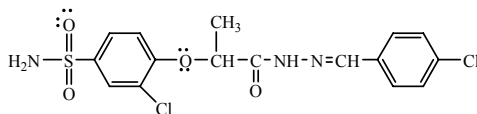


4-dimethylaminobenzaldehyde {2-[4-(sulfonamido)-2-methylphenoxy]ethyl} hydrazone (**2**)

Chemical formula: $C_{18}H_{21}N_4O_4SCl$

Molecular weight: 424.5

Melting point: 201-203



4-chlorobenzaldehyde {2-[4-(sulfonamido)-2-chlorophenoxy]ethyl} hydrazone (**3**)

Chemical formula: $C_{16}H_{15}N_3O_4SCl_2$

Molecular weight: 416

Melting point: 174-176

Fig. 1. Samples under study

Methods - Thermal analysis

The thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) were performed by means of a Perkin-Elmer Pyris Diamond TG/DTA thermobalance recording the T, TG and DTA curves simultaneously. The DTG curves resulted by numerical differentiation of the TG curves. The following working conditions were applied: sample mass 12 mg, heating rate $10^{\circ}C\ min^{-1}$, temperature range 30-900°C in nitrogen stream (800 mL min^{-1}).

3. Results and discussions

The TG, DTG și DTA curves of the compounds are depicted in figures 2-4.

The examination of the TG and DTG curves affords the conclusion that the thermal degradation mechanism under nitrogen atmosphere is specific and complex under the given working conditions, a similarity of the samples under study being noticed.

The azometines under investigation were found to decompose into two stages, the first one being significant. For this stage, the DTG curves show a clear inflexion point on the descending part.

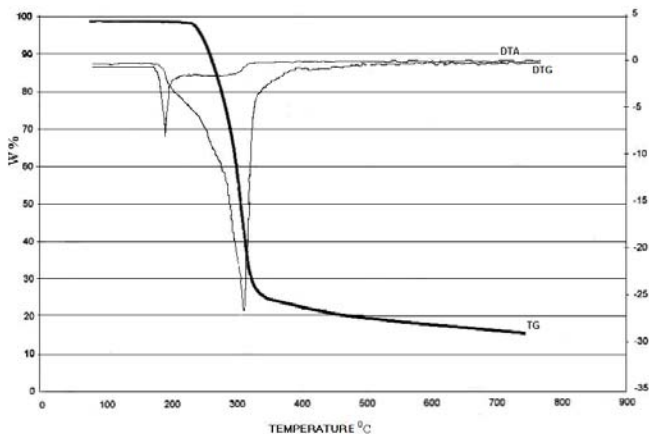


Fig. 2. TG-DTG and DTA curves of the compound (1)

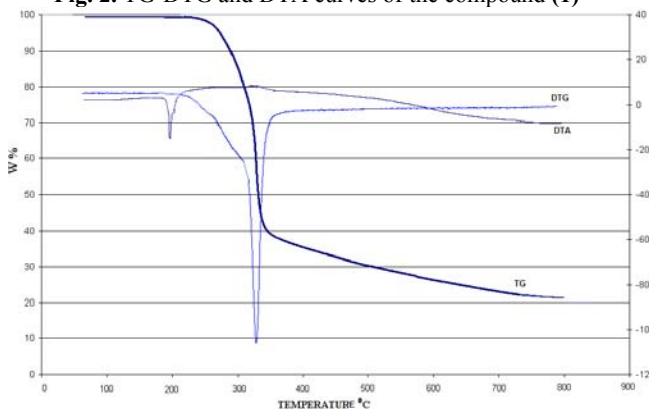


Fig. 3. TG-DTG and DTA curves of the compound (2)

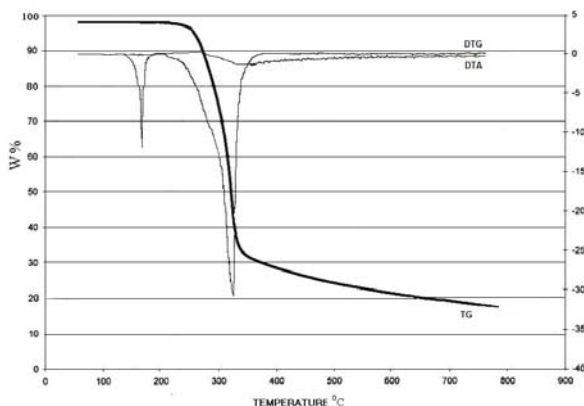


Fig. 4. TG-DTG and DTA curves of the compound (**3**)

In table 1 the characteristic amounts resulting from TG – DTG curves as well as resulting residue (%). are given:

Table 1. Characteristic amounts from TG-DTG curves.

Sample		1	2	3
Stage				
Stage I	T_i °C	219.32	222.72	214.24
	T_{inf} °C	280.38	311.00	307.80
	$W_{\infty inf}$ %	18.68	20.08	23.52
	T_m °C	306.00	330.24	328.64
	T_f °C	357.00	376.32	391.00
	W_{∞} %	42.83	42.58	39.28
Stage II	T_i °C	357.00	376.32	391.04
	T_m °C	900	900	900
	W_{∞} %	26.78	19.84	22.68
Residue	%	11.71	17.5	14.52
	Colour	dark yellow	yellow powder	white powder

T_i °C= initial degradation temperature;

T_{inf} °C= temperature corresponding to the inflexion point of the descending branch of the DTG curve

T_m °C = temperature corresponding to the maximum degradation rate;

T_f °C = final degradation temperature;

W_{∞} % = weight losses

$W_{\infty inf}$ % = weight losses at the inflexion temperature

The data in Table 1 indicates the first degradation stage, which is the significant one, to develop within the 214 °C – 391 °C temperature range and the second one between 391 °C – 900 °C.

The thermal stabilities of the samples expressed by T_i -initial temperature of thermal degradation under nitrogen atmosphere are placed in the following series: **2>1≥3**.

By taking the influence of the electronic effects on the stabilities of the four azomethines into account the following conclusions can be drawn:

the main factor determining the stabilities of the four compounds is the electron-releasing effect (+E) of the ethereal oxygen. This effect is responsible for the delocalization of the electrons in the aromatic ring which results in the double bond character of the (C-S) bond and consequently, the stronger the (+E) effect of the ethereal oxygen is the higher the (C-S) bond order and, hence, the compound stability are.

The stabilities of the three compounds under study can be discussed by taking the electronic effects into account and the following conclusions drawn:

For the compound 4-dimethylaminobenzaldehyde {2-[4-(sulfon-amido)-2-methyl-phenoxy]ethyl}hydrazone (**2**), the presence of the $-CH_3$ group in the α position with respect to the ethereal oxygen causes, due to the electron-releasing effect (+I), an enhancement of the (+E) effect of the ethereal oxygen and hence a higher C-S bond order and thus a higher stability of the compound.

The compounds 4-nitrobenzaldehyde{2-[2-(sulfon-amido)-4-chloro-phenoxy]ethyl}hydrazone(**1**) and 4-chlorobenzaldehyde{2-[4-(sulfonamido)-2-chlorophenoxy] ethyl}hydrazone(**3**) contain a chlorine atom in the aromatic ring placed in different positions with respect to the sulphonamide group (S-C). The strong (-I) effect of the chlorine atom causes the stopping of the electron delocalization at the carbon atom where the chlorine is bound which determines the decrease in the (C-S) bond order and thus a lower thermal stability of these compounds.

The stabilities of the compounds, 4-nitro-benzaldehyde{2-[2-(sulfon-amido)-4-chlorophenoxy] ethyl}hydrazone(**1**) and 4-chlorobenzaldehyde{2-[4-(sulfonamido)-2-chlorophenoxy]ethyl}hydrazone(**3**) would be rather similar, the compound 4-chlorobenzaldehyde{2-[4-(sulfonamido)-2-chloro-phenoxy]ethyl}hydrazone(**3**) being somehow less stable due to the *ortho* position of the chlorine atom toward the ethereal oxygen.

It follows that the thermal stabilities of the four azomethines are in the same order as found by the TG-DTG-DTA thermal analysis: **2>1≥3**.

Some of the possible limiting structures of the three compounds as well as the electronic effects involved into their stabilities are presented in figure 5.

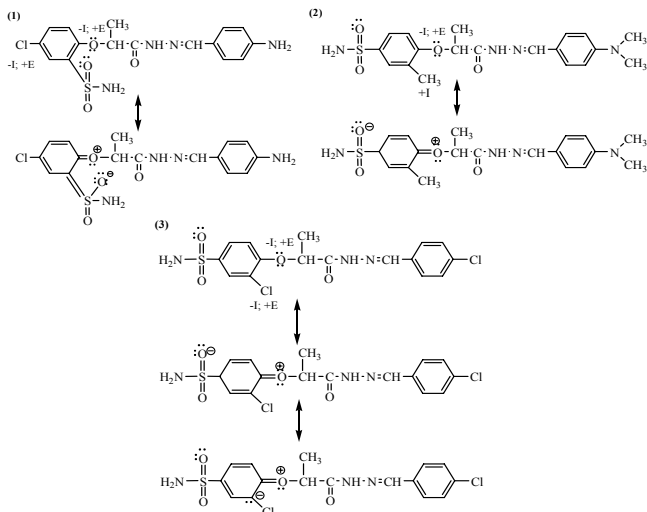


Fig. 5. The possible limiting structures of the four compounds and the electronic effects involved into their stabilities

The examination of the DTA curves confirms the complex and specific mechanism resulting from the TG -DTG analysis, the same well-defined endothermic degradation stages being made evident. Prior to the thermal degradation stages the compounds under study show an endothermal peak within the 175 °C – 203 °C temperature range where the sample weights (TG - DTG) are constant corresponding to the melting peak.

The characteristic temperatures from DTA curves are mentioned in Table 2.

Table 2. Characteristic temperatures from DTA

Sample		1	2	3
Melting	T_i °C	188.08	198.32	166.4
	T_m °C	196.48	202.6	175.52
	T_f °C	228.88	236.42	218.38
Stage I	T_i °C	228.88	236.42	218.38
	T_m °C	297.84	322.56	312
		314.16	334.08	330.72
Stage II	T_f °C	332.52	345.56	391.04
	T_i °C	332.52	345.56	391.04
	T_f °C	900	900	900
Thermal nature		endo	endo	endo

For the second degradation process of the first stage the temperatures at the DTA peak maximum coincide with those in DTG at the maximum degradation rate which also is indicative of two chemical processes developing during the first stage.

The melting temperatures were estimated by making use of the temperatures corresponding to the maximum of the DTA peak [13].

The melting points of the samples estimated by both Boetius method and DTA curve given in Table 3 support the good agreement of the values thus obtained.

Table 3. Melting temperatures

Sample	T _m melting °C (DTA)	T melting °C Boetius Method
1.	196.48	195-198
2.	202.60	201-203
3.	175.52	174-176

The weight losses corresponding to the inflexion points in TG - DTG correlated with the structure and thermal stability of the azomethines affords a discussion on the degradation mechanism. Thus, the weight loss (%) corresponding to the inflexion point in TG - DTG within the 214 °C -390 °C temperature range corresponds to the H₂N-SO₂- group elimination by the (C-S) bond splitting (table 4).

Table 4. Experimental and theoretical weight losses (%)
for the (NH₂-SO₂-) group

Sample	Molecular weight	Temperature range T _i -T _{inf} °C	W _{a inf} % experimental (NH ₂ -SO ₂ -)	W _{a inf} % theoretical (NH ₂ -SO ₂ -)
1	426.5	219.32-280.38	18.68	18.66
2	424.5	222.72-311.00	20.08	20
3	416.0	214.24-307.80	23.52	23.12

Consequently, the degradation mechanism can be said to begin with the elimination of the H₂N-SO₂- group followed by chemical processes of specific degradation influenced subsequently by the substitute natures and the entire complex mechanism consists presumably in successive reactions as illustrated in figure 6.

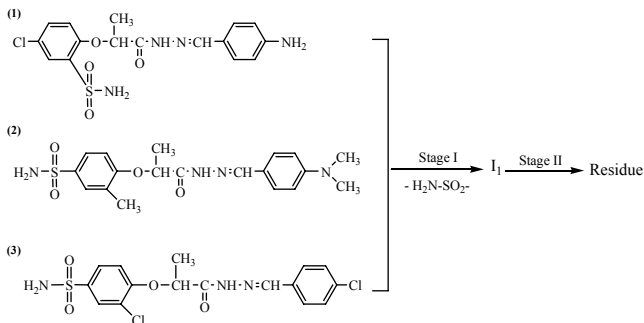


Fig. 6. The degradation mechanism advanced for the new azomethines

4. Conclusions

The analysis of the TG–DTG–DTA curves of the compounds under study indicates their thermal degradations to proceed by complex and specific mechanisms influenced by the chemical structure.

The elucidation of the behavior of the newly synthesized compounds would be useful for their characterizations if the possible applications as agro-chemicals or as dyes are taken into account.

According to the thermal stabilities of the investigated compounds as estimated by DTG and DTA methods they can be placed in the following order: **2>1≥3**.

The melting points of the complexes estimated from DTA and by the Boetius method were in good agreement

5. References

- [1] Jabusch T., Tejjerdema R., *Agro Chemicals and Pesticides*, **14**, (2005), p.121.
- [2] Oniscu C., Botez G., *Bul. Inst. Politehn. Iasi* **XX**, (1969), p. 218.
- [3] Radivojevic L., Stankovic-Kalezic R., *Pesticidi*, **18**, (2000), p. 99.
- [4] Jabusch T., Tjeerdema S., *J. Agric. and Food Chem.*, **53**, (2005), p. 7179.
- [5] Mocanu A. M., Odochian L., Moldoveanu C., Carja G., *Therm. Acta*, **509**, (2010), p. 33.
- [6] Mocanu A. M., Odochian L., Moldoveanu C., Carja G., Oniscu C., *Rev. Chim. (București)*, **60**, (2009), p. 928.
- [7] Mocanu A. M., Odochian L., Carja G., Oniscu C., *Roum. Biotech. Lett.*, **13**, (2008), p. 3990.

- [8] Mocanu A.M., Odochian L., Scien. Study & Res., **X**, (2009), p. 235.
- [9] Segal E., Fătu D., *Introducere in Cinetica neizoterma*, Ed. Acad. Romane, Bucuresti, 1983.
- [10] Odochian L., *J. Therm. Anal. Cal.*, **45**, (1995), p. 1437.
- [11] Oancea D., Musuc A.M., Raizuș D., *Rev.Chim. (București)*, **54**, (2003), p. 331.
- [12] Ciohodaru L., *Rev. Chim. (București)*, **55**, (2003), p. 27.
- [13] Barrall E.M., *Therm. Acta*, **5**, (1973), p. 577.
- [14] Stoica C., Cyeresi A., Aigner Z., Kata M., Dehelean C., *Rev. Chim. (București)*, **57**, (2006), p. 35.
- [15] Rerișan S., Contineonu I., Bonciu M.D., Neacșu A., Chivu L., *Rev. Chim. (București)*, **56**, (2005), p. 813.

INNOVATIVE METHOD BASED ON NANOMATERIALS FOR CULTURAL HERITAGE CONSERVATION

Rodica-Mariana ION¹, Radu-Claudiu FIERASCU¹,
Irina FIERASCU¹, Ioana-Raluca BUNGHEZ¹,
Daniela Turcanu-CARUTIU², Mihai OPREANU³,
Aurelia MEGHEA⁴, Maria MIHALY⁴, Adina ROGOZEA⁴
Olimpiu BLAJAN⁵

¹ ICECHIM, Bucharest,, Romania

² Ovidius University, Constanta, Romania

³ Ion Mincu Urbanism and Architecture University, Bucharest, Romania

⁴ Polytechnica University, Bucharest, Romania

⁵ S.C. ICPAO S.A., Medias, Romania

e-mail: rodica_ion2000@yahoo.co.uk

Abstract: *Conservation of cultural heritage, mainly based on traditional methods and conventional materials that often lack the necessary compatibility with the original artworks, needs for new and performant solution, as could nanomaterials offer. The main challenge of this paper is the use of some nanomaterials in the restoration of works of art, especially for the Rupester Ensemble from Basarabi/Murfatlar, Tibisir Hill. It is an early religious complex of primitive monasticism, dated IX-X centuries, consisting of six churches, hermitages, galleries and living places and vaults, all in massive chalk. It was accidentally discovered in 1957, during the beginning of modern exploitation of the massive chalk, and now is legally declared a monument of national value. The research activity of our group has been focused on the development of manageable methodologies, based on nanomaterials with a low environmental impact. In the last years nanomaterials have been frequently applied for restoration and conservation of artworks, and the inorganic nanoparticles, proved an improved performance of materials used in this field. The experience in the synthesis and characterization of nanoparticles within PNII 222/2012 project (consortium: ICECHIM, UOC, UPB and ICPAO), combined with the experience in conservation materials in terms of durability of the conservative products, yielded to a serious research investigation on nanomaterials applied to cultural heritage. In this study, performances of nanomaterials (Ca(OH)₂ and Hydroxyapatite), will be comparatively presented.*

Keywords: chalk stone, nanomaterials, conservation, restoration

1. Introduction

Nowadays, all world cultural heritage undergoes aging processes with final degradation effects, due to their intrinsic material properties and deterioration phenomena, which are influenced by environmental conditions such as climate, pollution, biological agents, and mechanical stresses. In order to slow down these degradation processes it is necessary to carry out conservative interventions, consisting in restoration and preventive treatments. So far, conservation science focused on chemical compounds, able to consolidate and protect the artistic substrate. In the last few years, nanoparticles and nanostructured materials have been frequently applied to restoration and conservation of artworks [1, 2].

Inorganic nanoparticles (such as metal oxides and hydroxides) due to their unique physico-chemical characteristics (cohesive forces arising from high surface area, photocatalytic effect, colour tone modification, good optical properties, higher penetration depth, thermal expansion coefficient, etc.), exhibit improved performance over traditional chemical compounds for the conservation field [3, 4]. Consolidation is an operation addressed to stone materials affected by loss of cohesion, for re-building it. For restoration/conservation of historical buildings and monuments is necessary to develop materials (micro- and nano) compatible with natural and artificial stone [6, 7].

Nano-materials are used advantageously for consolidating disintegrated historic materials, materials with cracks and fissures, materials with complex problems, namely wet and chemically contaminated materials, or in situations requiring complex solutions, e.g. combined consolidation and disinfection. Inorganic consolidants (calcium hydroxide, magnesium hydroxide, barium hydroxide) are commonly used within the restoration and conservation treatment. However, the low solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in water ($1.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) and the low stability of lime dispersions in water make these consolidants little effective. CaLoSil products are “ready to use” and sometimes, can be diluted. The new recently developed consolidants based on hydroxyapatite and calcium hydroxide nanoparticles dispersed in alcohols, are treated in this paper. The consolidation effect was verified by measuring several physical, chemical and microstructure characteristics. Hydroxyapatite, $[\text{HAp}, \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, nano-particles dispersions in alcohols may be applied by spraying or by impregnation. The used solvents are volatile, environmentally friendly ensuring a homogeneous and penetration depth within the substrate [8-10].

All these experiments from this paper have been achieved for Basarabi Chuck Church, ensemble of Churches located in the south-east

part of Romania, very close of the Danube-Black Sea Channel, dated from 9th - 11th century and discovered on 1957 [11]. Now this historical building is highly degraded, fast and efficient solutions for restoration being required. Two main causes for stone deterioration have to be mentioned: acid attack (caused by rains and humidity condense in polluted urban atmospheres) and soluble salts cyclic crystallization [12]. The first mechanism (acids) induces corrosion to carbonatic materials such as calcium and/or magnesium carbonates based stones while silicatic stones are only poorly affected. The second mechanism (salts) is mainly active towards porous stones, independently of their nature. Also, important is the effect on low porosity stones.

Causes of stone deterioration, mechanisms, characterization of building materials, in terms chemical and mineralogical composition, the physical, chemical and mechanical properties, have been studied in this paper. Also, the composition will be decelated by petrographic analysis, and analytical techniques: X-ray diffraction (XRD), thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). The materials compatibility restoration - conservation of the monument will be made by techniques such as zoom microscopy, SEM, relative kinetic stability. Mechanical properties as compressive strength and capillary water uptake test, have been evaluated and discussed, comparing the model-smamples with chalk samples, treated as shown above.

The paper is focused on the development and application of novel nanomaterials and nanostructured responsive systems for the conservation and preservation of chalk stone. In the past few years ICECHIM has pioneered the development of new technologies for artworks preservation and conservation and has provided restorers with novel scientific and technological solutions to restoration and conservation problems [8, 9, 11, 18].

2. Experimental part

2.1. Specimens samples preparation

The Real samples prelevated from Basarabi Church (samples collected from the exterior of the monument, without any value for this church.

2.2. Consolidants

Nanosuspension of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dispersed in ethanol, CaLoSiL E25 composed of lime nanoparticles suspended in alcohol, has been used as it is supplied consisting of 25g particles per litre of ethanol.

In this study, hydroxyapatite was obtained by chemical precipitation method from calcium nitrate tetrahydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and dibasic ammonium phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, at room temperature. The powder was dry mortar in a mortar and pestle and then calcined in alumina crucible at 1200°C for 1h.

Nanoparticles are usually obtained by mechanochemistry, inducing near-room-temperature solid state reactions by Ball Milling [14].

2.3. Characterization techniques

The samples were analyzed by using the following techniques:

Ion Chromatography, performed on a DIONEX DX-500 Chromatograph, was used to identify the soluble salts as cations and anions present in the samples. The eluent was sodium carbonate and sodium bicarbonate with a flow rate of 2mL/min, and a 4mm column for the separation of anions.

The Diffraction Analysis has been carried out in a DRON UMI diffractometer using an iron filter for the CoK_α radiation ($1.79021\text{\AA}$) and also, with a XRD, Philips Diffractometer PW 1840, 40kV/20mA, Cu $\text{K}\alpha$ radiation).

Thermal Analysis have been performed on a Mettler Toledo **Thermo-gravimetric Analyzer** TGA/SDTA 823°, in the range of temperature 25°C to 1000°C , in dynamic air, with 60mL/min, at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in alumina crucible, for all the paper samples, of 3mg to 5mg. DSC was performed on a Mettler-Toledo Instrument DSC 823°. Samples (1-2mg) were loaded into sealed aluminum pans with lids and heated to 600°C at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in oxygen flux (100mL/min).

X-ray Fluorescence Analysis was performed with an energy dispersive instrument, EDXRF PW4025, type Minipal- Panalytical, with a Si(Li)-detector of 150eV resolution at 5.89keV (Mn-K α -line). A Rh-tube with an acceleration voltage of 50 kV and a primary filter of Pd with 0.05mm thickness were used for excitation.

The phases were also characterized by **Fourier Transformed Infrared Spectroscopy** (FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer), using the KBr pellets method.

The particles size and theirs size distribution have been measured by **Dynamic Light Scattering** (DLS) technique.

Scanning Electron Microscopy (SEM) has been recorded with Quanta 200 Scanning Electron Microscope (SEM), achieving magnifications of over 100000x providing high resolution imaging in a digital format, and with Hitachi, S3400N, type II, and the **elemental analysis** has been recorded with **Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDX)** (Thermo Ultra, Noran System 7, NSS model, 2000000counts/sec), with sensitivity of some atomic percentages.

Atomic Force Microscopy (AFM) investigations were carried out with an Agilent 5500 SPM system, described by PicoSPM controlled by a MAC Mode module and interfaced with a PicoScan controller from Agilent Technologies, Tempe, AZ, USA (formally Molecular Imaging). The original images for the samples, the 3D topographical images and section analysis over the articles were performed using the PicoView SPM Software, version 1.6.2, Molecular Imaging. Height image data obtained by the AFM is three-dimensional.

The conservation efficiency of the consolidant was estimated:

- by compressive strength, with Silver Schmidt Hammer L, with a compressive range 5-30 N/mm² and 0.735 Nmm impact energy (EN 12 504-2).

- by capillary water uptake tests, determined according to the method according to EN ISO 15148 .

3. Results and discussion

Usually, calcium carbonate is occurring as limestone, chalk and biomaterials. It is known that some nonaqueous dispersions of calcium, barium or magnesium hydroxide nanoparticles started to be tested and used as new possible consolidants for calcareous material [15]. In order to evaluate the efficiency of the new treatment method, based on nanomaterials, first of all the characteristics of the substrates and chalk wall, have been evaluated.

From petrographic point of view, the prelevated chalk sample is a clay bioclastic limestone (chalk), a variety of precipitation limestone, porous, finely granular and relatively friable (loose cohesive powder, white). It has an equigranular texture and a microcrystalline binder. The chalk sample has both an organogenic chemical structure, with calcite (and/or vaterite) ($\text{CaCO}_3 = 91.4 \%$) and minerals clay as constituents, and an autigens chemical structure with iron oxides and hydroxides, and a bioclastic foraminiphera, diagenesis local recrystallization of calcite. Silaxis is a silicolite as informal nodular deposits of chalk.

Divalent metal ions of similar ionic radius as Ca^{2+} may be incorporated as impurities into calcite during mineral precipitation. The concentrations of trace metals, e.g., Mg, Sr or Ba, (identified by ICP-AES) in biogenic calcite are used as palaeo-proxies for the reconstruction of past environmental conditions (e.g. [16]), while sorption to calcite could be an alternative pathway for the immobilization of hazardous metals, e.g., Cd and other radionuclides [17]. In agreement with the literature data, these results indicate the presence of Sr, which is favouring the calcite stability, being able to interact primarily with the sterically open sites on the surface of calcite during dissolution and that, like the situation for Mn, competition between the precipitation/adsorption of SrCO_3 and the dissolution of CaCO_3 is occurring at these sites [18]. On the other hand, Gutjahr and co-workers have shown that Sr^{2+} causes a significant reduction in the growth and dissolution rates of aragonite. This was attributed to reversible adsorption of Sr^{2+} ions at growth sites (kinks) [19]. Cu^{2+} and Zn^{2+} could form soluble oxides and carbonated over the calcite surface [20].

Similar results with those of ICP-MS, has been obtained by EDXRF, but only for the metals in concentration greater than 10 ppm, Figure 1.

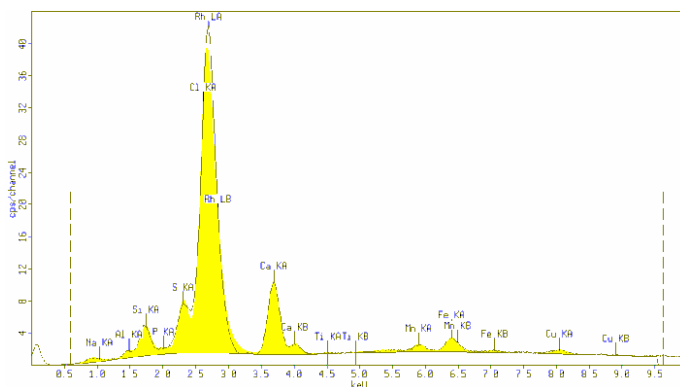


Fig. 1. EDXRF spectrum of the chalk sample

The deterioration process of limestone involves contributions from various reactions which lead to dissolution and recrystallization of calcium carbonate [21]. Crystallization damage caused by highly soluble salts, such as sodium chloride and sodium sulfate, is usually manifested by powdering and crumbling of the stone's surface. Less soluble salts such as calcium sulfate form glassy, adherent films which cause spalling of a stone's surface. Salt damage can take place indoors, through the hygroscopic action of the salts [22].

Salts of nitrates, chlorides, carbonates and hydrogen carbonates crystallize at the surface of the stone as efflorescence, and the sulfates and oxalates crystallize with sub-efflorescence [23, 24]. It is very important to know the salts content of deteriorated surfaces to understand the causes of decay and to plan the conservation strategies [25].

From the thermal analysis, could be concluded:

- soluble salts arising from the degradation, because the soluble salts are usually hydrated, so they undergo changes at low temperatures, less than 100 °C.
- sulphates, nitrates and phosphates undergo phase transition under 600°C.
- identify them by DSC techniques: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$, NaSO_4 .
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is present in all type of deteriorated materials; KNO_3 is always present in salt efflorescences and in patinas and crusts.
- Hydrous or anhydrous Mg and Na sulphates are also frequent, an anhydrous phase: thenardite (Na_2SO_4), and a decahydrate phase: mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Mirabilite only exists under $\sim 32^\circ\text{C}$.
- At our samples, mirabilite appears visible, but is possible to have thenardite which transformed in mirabilite through a large number of freeze-thaw cycles.

Slightly soluble salts generally cause more decay. Because of their low solubility, they often crystallize just below the surface and cause bulging, detachment and loss of fragments. Among these, sulfate *gypsum* is the predominant salt ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Highly soluble salts are mostly chlorides and nitrates (sodium chloride NaCl, sodium nitrate NaNO_3 , potassium nitrate KNO_3). Their hygroscopic salts in humid environments remain in solution producing a dark patches. Another parameter for evaluating the danger of salts is their hydration properties [29, 30].

Stone consolidating materials as inorganic materials should produce insoluble phase within the voids and pores of a stone. The results show that some properties of conservation materials can be improved with the presence of nanomaterials [26].

Hydroxyapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, has the advantage of similar crystal structure and close lattice match to calcite (Table 1). This should favor nucleation of HAP on calcite, and might permit formation of a coherent layer of HAP on the surface of marble.

Table 1. Lattice parameters of calcite, HAp and calcium hydroxide [27, 28]

Mineral	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Calcite	9.98	9.98	33.82
Hydroxyapatite	9.45	9.44	6.90
Calcium hydroxide	12.59	29.27	20.34

HAp has a much lower solubility and dissolution rate having the ability to confer protection in acidic environments, with a dense coating of only about 10µm. The performance of HAp has already been proven in restoring the strength of weathered limestone [10]. Other workers have also investigated the use of HAp as a consolidant [29-31].

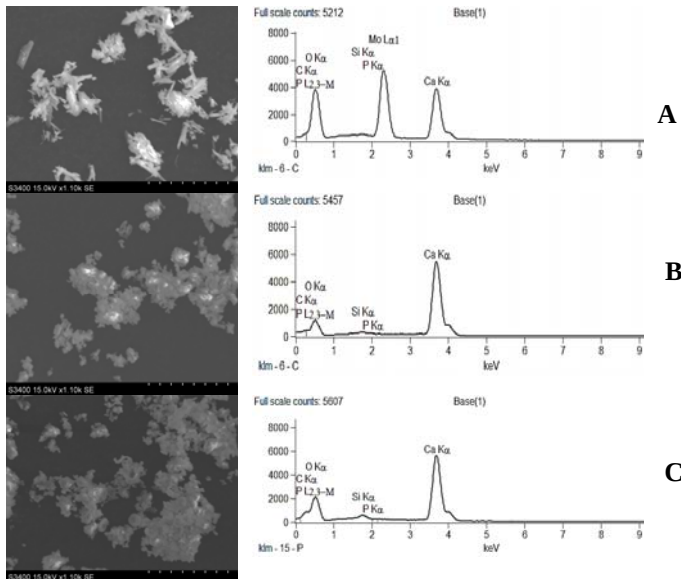


Fig. 2. SEM-EDX micrograms of chalk untreated (A) and treated with HAp (B) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (C)

SEM-EDX research was performed to investigate microstructure characteristic of the specimens. It is mostly the size of pore openings and the chemical/mineralogical nature of the pore walls which are of relevance to the treatment by consolidant. Some spherical structures appear for chalk samples, more homogeneous in terms of elemental composition (all these samples contain items Ca, Si and O) (Figure 2).

AFM revealed a rough surface architecture for HAp, the predominant size of grains being in the range of 90-100nm.

For $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and HAp, a higher magnified of 5000x has been used to provide a great depth field and to aid to morphological and topographical analysis of the sample, as in Figure 3a and b.

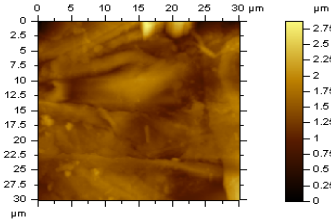


Fig. 3a. AFM image of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on chalk surface

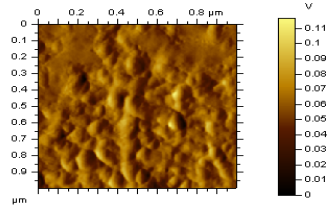


Fig. 3b. AFM image of HAp on chalk surface

The consolidation film is characterized by the presence of plate-like nanoparticles that aggregate into micro-sized clusters, which are compact and polydispersed. Despite of its relatively low stability, HAp is uniform layer, and induce a high white colour of the treated surface.

The compressive strength determined with Silver-Schmidt Hammer, indicated that the most effective treated sample has a compressive strength of 16.87MPa and is that treated with HAp. Undoubtedly, this is caused by the network of hydroxyapatite, which can bind weathered stone blocks together providing a substantial reinforcement. In the case of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, we have to take into account the non-uniform thickness of the consolidant, due to the aggregation tendency of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

The drilling resistance measurement system is measuring the penetration force versus depth and can detect fluctuations in the drilling resistance with depth, attributed to non-homogeneities in the material (sedimentation layers, different grain size and resistance, micro and macro cracks). The results are shown in Table 2.

Table 2. Drilling resistance tests for the studied samples

Sample	Treatment	Drilling resistance Mean (N) (10 mm)	Compressive strength (Silver Schmidt) (MPa) (5 mm)
Chalk	Not treated	13.19±1.83	20±3.2
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6.18±2.52	40±2.3
	HAp	16.87±3.71	25±3.5

For chalk samples, HAp indicates a certain reconsolidation, too, while the treatment with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do not cause any increase in cohesion, rather a decrease. In this case we should take into account the considerable

moisture that characterizes the area, which lowered the average value of drilling resistance of this area.

The results obtained by capillary water uptake test are also listed in Table 3. The capillary water uptake of the test blocks is decreased after the treatment with consolidants, concluding that the treatment makes the stone samples more compact and less permeable to water. Low capillary action can protect the stone against erosion by water and soluble salts or bases [32].

Table 3. Water absorption tests for samples

Sample	Treatment	Water absorbed (cc/cm ² s)
Chalk sample	Not treated	2.22±0.10
	Ca(OH) ₂	2.25±0.22
	HAp	2.05±0.084

Only for the area treated with the HAp, a slight decrease of the water absorption is evidenced, while the area treated with Ca(OH)₂ shows an absorption capacity similar to the untreated zone.

A possible explanation of this behaviour is the inhomogeneity of the chalk. The area treated with HAp have a the low water absorption capacity of these areas with respect to the area treated with Ca(OH)₂. Even their mixture exhibit the same tendency.

4. Conclusions

In this paper has been treated the structural, morphological and compositional aspects of chalk stone sample prelevated from Basarabi Chalk Church (Romania), (from outside of the monument) for which a new method based on nanoparticles has been tested.

Nanoparticles as HAp and Ca(OH)₂ present a more uniform distribution of the consolidation product and homogeneous infilling of the matrix voids, stronger for the first than the second one.

The mechanical parameter compressive strength either determined by DRMS, or by Silver Schmidt hammer, indicated us highest value for HAp. This is caused by the network of hydroxyapatite, which can bind weathered stone blocks together providing a substantial reinforcement. In the case of Ca(OH)₂, smaller values have been obtained, due to the aggregation tendency of Ca(OH)₂, the inhomogeneity of the chalk strone, and the humidity, determined here by cappilarity water uptake.

Acknowledgements: *This work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research, CNDI-UEFISCDI, project number 222/2012.*

References

- [1] P. Ferreira Pinto, j. Delgado Rodrigues, *Stone consolidation: The role of treatment procedures*, **Journal of Cultural Heritage**, **9**, 2008, pp. 38-53.
- [2] G. Cultrone, E. Sebastián, M. Ortega Huertas, *Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural changes*, **Cement and Concrete Research**, **35**, 2005, pp. 2278-2289.
- [3] S.Z. Lewin, *The Preservation of Natural Stone*, **Art and Archaeology**, Technical Abstracts, **6**, 1966, pp. 185-188.
- [4] F. Lipmann, **Sedimentary Carbonate Minerals**, Springer Verlag, Berlin, 1973.
- [5] C.A. Price, **Stone Conservation: An Overview of Current Research**, Getty Conservation Institute, 1996, 73pp.
- [6] B.L. Clarke, J. Ashurst, **Stone Preservation Experiments**, Building Research Establishment, 1972, 78 pp.
- [7] E. De Witte, A.E. Charola, R.P. Sherry, *Preliminary Tests on Commercial Stone Consolidants*, in: **Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone**, 25-27, Feb. 1985, Lausanne, Suisse.
- [8] M.L. Ion, R.C. Fierăscu, M. Leahu, R.M. Ion, D. Turcanu-Carutiu, *Nanomaterials for conservation and preservation of historical monuments*, **Proc. 3rd European Workshop on Cultural Heritage Preservation**, 2013, p. 97-104.
- [9] D. Turcanu-Carutiu, R.M. Ion, *Pre-Restoration Investigations of the Basarabi Chalk Monument Diagnosis, Treatment and Implications*, **European Scientific Journal**, **3**, 2014, pp. 124-134.
- [10] E. Sassoni, S. Naidu, G.W. Scherer, *The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones*, **Journal Cultural Heritage**, **12**, 2011, pp. 346-355.
- [11] R.M. Ion, I.R. Bunghez, S.F. Pop, R.C. Fierăscu, M.L. Ion, M. Leahu, *Chemical Weathering of chalk stone materials from Basarbi Churches*, **Metalurgia International**, **2**, 2013, 89-93.
- [12] A.E. Charola, *Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview*, **Journal American Institute for Conservation**, **39**, 3, 2000, pp. 327-343.
- [13] A. Goudie, R. Cooke, A. Evans, *Experimental investigation of rock weathering by salts*, **Area**, **2**, 1970, pp. 42-48.
- [14] C.L. Christ, P.B. Hostetler, R.M. Siebert, *Stability of calcite and aragonite*, **J. Res. U.S. Geol. Surv.**, **2**, 1974, pp. 175-184.
- [15] G. Ziegenbalg, *Colloidal calcium hydroxide: A New Material for Consolidation and Conservation of Carbonatic Stones*, in **Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone**, Torun, Poland, 2008, pp. 1109-1115.
- [16] G. Ziegenbalg, K. Brümmer, J. Pianski, *Nano-Lime - A New Material for the Consolidation and Conservation of Historic Mortars*, in **Proceedings of the 2nd Historic Mortars Conference HMC2010 and RILEM TC 203-RHM Final Workshop** (edited by J. Valek, C. Groot, and J.J. Hughes), Prague, Czech Republic, 2010, pp. 1301-1309.
- [17] M. Drdácý, Z. Slížková, G. Ziegenbalg, *A Nano Approach to Consolidation of Degraded Historic Lime Mortars*, **Journal of Nano Research**, **8**, 2009, pp. 13-22.

- [18] R.M. Ion, S. M. Doncea, M.L. Ion,) - *Nanomaterials for Chemical and Biological Restoration of Old Books*, in: **New Approaches to Book and Paper Conservation & Restoration**, Verlag Berger (Ed.) Wien/Horn, 2011, pp. 389–410.
- [19] L. Dei, B. Salvadori, *Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay*, **Journal of Cultural Heritage**, 7, 2006, pp. 110-115.
- [20] G. Nehrke, *Calcite precipitation from aqueous solution: transformation from vaterite and role of solution stoichiometry*, **PhD Thesis**, Utrecht University, 2007, pp. 67-96.
- [21] E.A. Boyle, *Cd,Zn,Cu and Ba in foraminifera tests*, **Earth Planet Sci Lett.**, 53, 1981, pp. 11-35.
- [22] E. Curti, *Coprecipitation of radionuclides*, **PSI Bericht**, 1981, pp. 97-10.
- [23] AS. Lea, J.E. Amonette, D.R. Baer, Y..Liang, N.G. Colton, *Microscopic Effects of Carbonate, Manganese and Strontium Ions on Calcite Dissolution*, **Geochim. Cosmochim. Acta**, 65, 2001, pp. 369-379.
- [24] A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann, *Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO_3 polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates*, **Journal of Crystal Growth.**, 158, 1996, pp. 310–315.
- [25] I. Nestaas, S.G. Terjesen, *The inhibiting effect of scandium ions upon the dissolution of calcium carbonate*, **Acta Chemica Scandinavia**, 23, 1969, pp. 2519-2531.
- [26] K. Sawada, *The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates*, **Pure & Appl. Chem.**, 69, 1997, pp. 921-928.
- [27] C.A. Price, *The use of the sodium sulphate crystallization test for determining the weathering resistance of untreated stone*, **Proc. Int. Symp. On the Deterioration and Protection of Stone Monuments**, Paris, 1978, 23p.
- [28] E.F. Doehne, C. Price, **Stone conservation: an overview of current research**, 2nd ed., Getty Conservation Institute, Los Angeles, California, 2010, pp. 1-10.
- [29] S.-F. Pop, R.-M Ion, *Thermal analysis of the chemical weathering of chalk stone materials*, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol.15 (7-8), 2012, pp. 888-892.
- [30] R.M. Ion, I. Dumitriu, R.C. Fierascu, M.-L. Ion, S.F. Pop, C. Radovici, R.I. Bunghez, V.I.R. Niculescu, () - *Thermal and mineralogical investigations of historical ceramic: A case study*, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 104 (2), 2011, pp. 487-493.
- [31] M.J. Mosquera, DM. De los Santos, A. Montes, *New Nanomaterials for Consolidating Stone*, **Langmuir**, 24, 2008, pp. 2772-2778.
- [32] E. Caner, EN. Caner-Saltık, G. Orial, D. Mertz, *Deterioration Mechanisms of Historic Limestone and Development of Its Conservation Treatments with Nanodispersive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Solutions*, **8th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin**, Book of Abstracts (Editors: M. Kouli and F. Zezza), National Technical University of Athens, 2010, p.183.

METACROMASIA – STUDIU DE LITERATURĂ

Elena BERCU¹, Irina Crina Anca SANDU²,
Horia Adrian ALDEA^{3*}, Daniel Petru CIOLOCA²

¹ Metropolitan Church of Moldavia and Bucovina (MMB), Department for Restoration and Preservation of the Christian art 'RESURRECTIO', 16, Stefan cel Mare si Sfânt Avenue, Iasi, Romania

²Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal

³ "Gr.T.Popa" University of Medicine and Pharmacy, Faculty of Dental Medicine, 16 Universitatii Str., 700115, Iasi, Romania

e-mail: horiaaldea@yahoo.com

Abstract: *Lucrarea reprezintă un studiu de literatură asupra fenomenul metacromatic indus de cromotropi anionici asupra coloranților cationici. Este prezentată o clasificare a coloranților cationici metacromatici, a polielectroliților anionici cromotropi. Fenomenul metacromatic este discutat din prisma naturii interacțiilor metacromatice. Sunt redată domeniile în care fenomenul metacromatic prezintă aplicabilitate practică.*

Keywords: coloranți cationici, cromotropi anionici, interacțiuni metacromatice, polielectroliți

1. Introducere

Metacromasia reprezintă o modificare de culoare în spectrul de absorbție al colorantului, care are loc cu certitudine atunci când coloranți interacționează cu polielectroliții în soluții apoase. Modificarea de culoare poate fi dramatică sau subtilă și se poate cuantifica prin modificările spectrale în regiunea UV-Vis din spectrul de absorbție [1-3].

Ehrlich a observat pentru prima dată acest fenomen la interacția unui țesut animal sau vegetal cu un colorant. Holmes a arătat că, coloranții bazici care prezintă modificări de culoare metacromatice în soluții apoase, pe celulele animale și vegetale, nu respectă legea lui Beer. După aceste descoperiri, s-a constatat că fenomenul metacromatic are loc și atunci când colorantul poate fi absorbit de alte substanțe cum ar fi cele polimere de origine biologică, sau simplu, prin creșterea concentrației colorantului. Mai târziu, fenomenul metacromatic a fost observat și între coloranții anionici și polielectroliții cationici, dar interacțiile coloranților cationici au fost studiate mult mai în detaliu datorită multitudinii aplicațiilor lor practice [4, 5].

Fenomenul metacromatic este observat și caracterizat de obicei, prin apariția unei noi benzi – banda metacromatică (μ) – sau un umăr proeminent

la o lungime de undă de obicei mai mică (50 to 100nm) decât cea a benzii originale a colorantului pur (banda α) în spectrul de absorbție [5].

2. Tipuri de cromotropi și coloranți metacromatici

Polielectroliții care induc deplasări spectrale cu modificări de culoare se numesc cromotropi [1-3]. Polimeri biologici diferiți ca: sulfatul de dextran, acidul heparic, acidul condroitin sulfuric, acidul hialuronic, pectina, acidul pectic și acizii nucleici induc schimbare de culoare metacromatică în coloranții bazici. Cele mai multe din aceste substanțe sunt polimeri, electroliți, și dacă această trăsătură caracteristică este responsabilă pentru caracterul lor cromotrop, atunci este de așteptat ca orice polielectrolit neavând legatură cu vreun sistem biologic să inducă schimbări de culoare în coloranți bazici [5].

Principalele clase de coloranți cationici metacromatici sunt redată în tabelul 1.

Tabelul 1. Principalele clase de coloranți cationici metacromatici

Clase de coloranți	Exemple
Tiazinici	Albastru de metilen, Tionină, Trimetiltioni-nă (Azur B), Albastru de toluidină
Oxazinici	Albastru de Nil A, Cresil violet
Acridinici	Tripaflavina, Galben de acridină, Oranj de acridină, Oranj de rodulină, aminoacridina, 10-1-Metilacridina, Fenosafranine,
Xantenici	Pironina
Cianinici	1,1'-Dietil-2,2'-cianina (PIC), Pinacianol și sărurile sale, Tiocarbocianine
Ftaleinici	Fluoresceina, Eosina Y, Rodamina 6G, Rodamina S
Trifenilmetanici	Cristal Violet, Verde Malachit, Pararosnilina
Triarilmetanici	Albastru Victoria B, Albastru Victoria BO

De notat faptul că Albastru de metilen - colorant tiazinic, este reprezentativ pentru fenomenul metacromatic [5-6].

Din punctul de vedere al structurii chimice a partenerilor a fost studiată o mare varietate de coloranți și polimeri. Polielectroliții cromotropii acoperă o paletă largă de compuși ajungându-se chiar la unii exotici cum ar fi 11-tungstocobaltosilicat. În tabelul 2 sunt redată principalele clase de polielectroliți cromotropi.

Tabelul 2. Principalele clase de polielectroliti cromotropi

Tipuri de polimeri	Polimeri anionici	Exemple
Biologici	anionici: acizii nucleici, acizii teichoici, enzime, oligomeri ai glucozei, polizaharide	sulfatul de dextran, acidul heparic, acidul condroitin sulfuric, heparina, acidul hialuronic și sărurile lui, pectina, acidul pectic, acizii alginici, acizii teicoici, pepsina, α -chymotripsina, ciclodex trine, ADN și ADN modificat, ARN, galactoză, ramnoza, arabinoză, acid glucuronic), fosfolipide
Naturali	Anionici:celuloze	carboximetilceluloza, polizaharide anionice
Sintetici	anionici: polistirensulfonati, polivinilsulfati, polimetacrilati, polivinilfenoli, polifosfati, polinaftalen sulfonati, copolimeri ai acidului maleic, acrilic, polizaharide de sinteza, celuloze modificate, carboximetilceluloza	PSS (polistiren sulfonat de Na sau K), PVS (polivinilsulfat de Na sau K), PAA (acid poli acrilic și sărurile de Na sau K), PMA (acid polimetacrilic și sărurile de Na sau K), PVPH (polivinilfenol), NaPP(polifosfati de Na: 1-naftalensulfonat, 2-naftalensulfonat, 1-naftalenacetat, 2-antracensul - fonat, 2,7-naftalendisulfonat, 1,3,7 naftalenti - sulfonat), poli(p- stirensulfonatul) de potasiu, poli (vinilsulfonati) de Na (PVSF), poli(4-vinilfenil) sulfat de Na, polifosfat de Na, polietilensulfonat de Na

3. Natura interacțiilor dintre coloranții organici cationici cu polielectroliti în soluții apoase

Studiile asupra interacțiilor coloranților cu polielectroliti în soluții apoase au arătat că acestea au loc în patru etape reprezentând diferite categorii de interacțiuni [1-3, 7-8]:

- **Grua I**, reprezentată de asocierea colorantului în soluție apoasă. Această asociere se datorează interacțiunii dintre ionii organici de același fel cu sarcina pozitivă.

- **Grua a II-a**, reprezentată de absorbția cationului pe suprafața unei micle anionice, a unei membrane lichide anionice sau a unei microemulsii. Această interacțiune este atribuită atracțiilor electrostatice dintre cationii de colorant și partenerul anionic. În plus, absorbția include o modificare în spectrul de absorbție și/sau fluorescență a colorantului, modificarea spectrală fiind utilă în determinarea concentrației critice micelare [3, 9-13].

- **Grua a III-a**, reprezentată de fenomenul metacromatic. Acest fenomen se datorează legăturilor hidrofobe dintre moleculele de colorant agregate, legate la polielectrolit, însoțit de o deplasare a benzii electronice de absorbție a lungimii de undă. Datorită complexității sale, fenomenul metacromatic nu este încă pe deplin elucidat și depinde de o multitudine de factori: natura polielectrolitului, a colorantului, densitatea de sarcină, natura

interacțiilor și distanța dintre parteneri, dimensiunile moleculare ale partenerilor, constanta dielectrică, viscozitatea soluției etc. [12].

- **Grupa a IV-a**, reprezentată de formarea unui complex între colorantul cationic și polielectrolitul anionic.

Studiile privind legarea dintre coloranți și polielectroliți au arătat că, în acest caz, se interpun trei tipuri de interacții [2, 4, 8, 14-16]:

- interacția electrostatică dintre ionul moleculei de colorant cu sarcina opusă de pe lanțul polimerului;
- interacția hidrofobă dintre moleculele de colorant și grupările nepolare ale polielectrolitului;
- interacția dintre electronii π ai moleculelor adiacente de colorant adsorbite.

Dintre aceste interacții, prima interacție, probabil, prezintă cea mai mare influență asupra proprietăților spectrale ale colorantului adsorbit, deoarece electronii π ai colorantului sunt direct implicați în procesul de emisie și absorbție a luminii.

Afinitatea reprezintă suma tuturor forțelor care acționează între parteneri: forțele Coulombiene, van der Waals, legăturile de hidrogen și de transfer de sarcină [17-18]. Forțele de dispersie London pot determina stocarea moleculelor de colorant astfel încât, unitățile monomerice sunt plasate sub formă de sandwich la principalele axe paralele macromoleculare. Fenomenul de agregare este influențat și de structura și concentrația colorantului în soluție, tăria ionică, temperatura, prezența solvenților organici [19-20].

3.1. Agregarea coloranților în prezența polielectroliților

Prin adăugarea polielectroliților anionici la soluțiile diluate ale coloranților cationici, moleculele de colorant se apropie una de alta astfel încât, în apropierea grupărilor cu sarcină de pe suprafața polielectrolitului are loc interacțiunea în vederea formării agregatelor similare cu cele din soluțiile simple de coloranți. Teoria stocării evidențiază faptul că, în prezența unui exces de polimer, spectrul de absorbție al colorantului agregat revine la forma monomerică a colorantului datorită redistribuirii agregatelor colorantului peste pozițiile de legare libere ale polielectrolitului [21].

Studiile spectroscopice asupra comportării metacromatice ale coloranților organici în prezența polimerilor, au arătat că banda μ nu se datorează doar formării speciilor de colorant legat ci și agregării moleculelor de colorant pe catena polianionului. Agregatele de colorant ordonate din soluțiile cu concentrații mari sunt reflectate în spectru de absorbție sub forma unei benzi mari ascuțite. Lărgimea și numărul bezilor

metacromatice indusă de unii polianioni, corespunde unei agregări haotice a cationilor de coloranți legați la polianioni [1, 14, 22].

Inițial s-a constatat că fenomenul metacromatic poate fi indus în soluții, în absența substanțelor cromotrope în trei moduri diferite: prin creșterea concentrației de colorant, prin adăugarea de sare și prin scăderea valorilor constantei dielectrice a solventului din mediu [5].

Asocierea coloranților în soluții apoase și fenomenul metacromatic sunt regăsite în general împreună în cazul coloranților care prezintă sisteme aromatice cu sarcini parțial delocalizate. Coloranții care au sarcini pe grupările alifatică prezintă constante de asociere mai mari decât coloranții cu grupări aminice libere. Problemele apărute la dimerizarea coloranților și a interacțiilor nestoechiometrice cu sarcinile opuse de pe polielectrolit sunt datorate predominant interacțiilor hidrofobe în astfel de sisteme [2, 23].

Prezența unui punct isosbestic în spectru de absorbție ajută la descrierea reacției dintre parteneri ca fiind una simplă acido-bazică: caracteristicile spectrale (de ex. coeficientul de absorbție) ale ambelor specii fiind puternic influențate de pH [24-26]. Absența punctelor isosbestice din spectrul de absorbție sugerează existența unui echilibru complex între monomeri, dimeri, trimeri etc. [27].

M.K Pal și col. au arătat că apariția fenomenului metacromatic în cazul coloranților legați la polielectroliti depinde de trei tipuri de interacțiuni [1-3, 14, 28-29]:

- a. interacția electrostatică dintre colorant și polianioni;
- b. interacțiile hidrofobe dintre coloranții legați, asemănător formării micelilor din soluția apoasă a unui detergent ionic;
- c. interacția dintre electronii π ai moleculelor de coloranții adiacenți legați.

Se sugerează că prima interacțiune este mai puternică iar cea de-a treia este esențială pentru fenomenul metacromatic. Unii autori au afirmat că, principalul factor răspunzător pentru asocierea coloranților ar fi energia emisă prin suprapunerea norilor electronici π ce reclamă existența interacțiilor hidrofobe puternice [5]. În fig. 1 se poate observa că ionii de colorant sunt atașați la pozițiile anionice de pe cromotrop, prin legături electrostatice, fiind foarte apropiați unul de altul, astfel încât suferă o polimerizare efectivă [30].

Polimerizarea coloranților duce la scindarea nivelelor de energie în care tranziția energetică mai mică este interzisă, observându-se experimental în banda lungimilor de unde scurte. Această polimerizare a moleculelor de colorant poate implica legături hidrofobe sau legături colorant-colorant care influențează spectru coloranților metacromatici [5, 30-31].

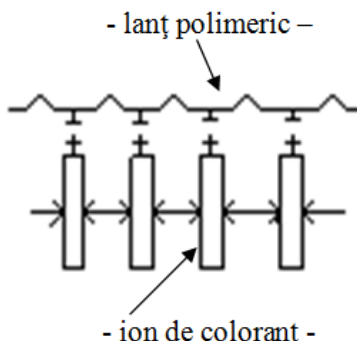


Fig. 1. Modelul schematic pentru compusul metacromatic ce implică legături electrostatice colorant-polianion și legături hidrofobe colorant-colorant

Din punct de vedere teoretic, fenomenul metacromatic nu apare datorită adsorbției moleculelor de coloranți ionici la pozițiile cu sarcină specifică ale contraionilor de pe lanțul polimeric ci datorită creșterii concentrației moleculelor de colorant în vecinătatea moleculelor de polielectrolit. Agregarea moleculelor de colorant reprezintă consecința naturală, a creșterii concentrației, fiind similară cu agregarea coloranților la concentrații mari ceea ce conduce la formarea de interacții hidrofobe între moleculele adiacente de colorant din soluție. Efectul asocierii moleculelor de colorant este aparent promovat de procesul de legare datorat moleculelor de colorant constrânse în interiorul „fazei” polielectrolitului iar concentrația sa locală este mult mai mare decât cea stoechiometrică [32].

Constanta de echilibru pentru colorantul legat la polielectrolit în domeniul valorilor $P/C < 1$ are următoarea expresie [33]:

$$K = [\text{complex}] / [\text{colorant liber}] \times [\text{poziție de legare liberă}]^{\alpha},$$

unde: α este un parametru empiric.

Ecuția de mai sus exprimă distribuția colorantului liber și a colorantului legat în soluție. Lungimea de undă a benzii metacromatice reflectă puterea de stocare a coloranților legați. Lungimea de undă mai mică a benzii metacromatice reflectă o putere de stocare mai mare a coloranților [2, 6].

Tăria interacțiunii dintre coloranții legați poate fi apreciată prin coeficientul de stocare:

$$K = e^{-\Delta F/RT},$$

unde: ΔF reprezintă energia liberă de interacțiune a perechilor de coloranți vecini legați, valoarea lui K a fost determinată conform ecuației lui Bradley utilizând ecuația de mai jos:

$$P/C = (1-F^{1/2})^{-1} + (K-1)F^{1/2}(1+F-F^{1/2})(1-F^{1/2})^{-1},$$

unde: F reprezintă fracția moleculelor de colorant legate nestocate.

Valorile lui F obținute experimental la diferite valori ale P/C pot fi calculate utilizând relația:

$$F = (\varepsilon - \varepsilon_1) / (\varepsilon_2 - \varepsilon_1),$$

unde: ε_1 reprezintă coeficientul molar de extincție a benzii α la valori ale raportul P/C la care stocarea colorantului legat este eficientă, ε_2 corespunde unui exces mare de polianion iar ε unei valori arbitrare ale raportului P/C .

Asocierea moleculelor de colorant are loc la centrele de sarcină de pe lanțul polimer, în consecință, repulsia intramoleculară va fi redusă astfel încât molecula de polimer se va încolăci datorită neutralizării densității de sarcină de pe lanț. Această încolăcire este însoțită de o scădere a viscozității relative a soluției. Problemele specifice dimerizării coloranților cu sarcinile opuse ale polielectroliților, a nestoechiometriei interacțiilor, în astfel de sisteme, sunt datorate predominant interacțiilor hidrofobe [1, 2, 5, 34].

Complecșii metacromatici pot fi distruși prin adăugare de săruri, proteine, exces de polianion, cantități suficiente de uree sau alcool. *Stabilitatea compușilor metacromatici* poate fi măsurată, printr-un număr numit *valoarea palierului de mijloc* care depinde de particularitățile colorantului și polianionului implicat [2].

3. Aplicații ale fenomenului metacromatic

Formarea de agregate supramoleculare organizate între polanioni și molecule mici, cu sarcină opusă este de mare interes în știința coloizilor, polimerilor etc. Mecanismul de legare, dinamica fenomenului metacromatic și natura structurilor supramoleculare formate sunt foarte importante în domenii ca recuperarea petrolului, izolarea proteinelor legate de membrane, solubilitatea polimerilor, modificări conformaționale, floculare, terapie genetică, etc [35-41]. Modificările caracteristice a benzii de absorbție α a coloranților și banda μ a compușilor metacromatici, precum și alte proprietăți specifice ale acestor compuși, au aplicații în numeroase domenii: colorarea țesuturilor, analiza cantitativă pentru anumite tipuri de polianioni naturali și sintetici (heparina, sulfați poliglucoză), distincția calitativă a unor grupări prezente polianioni (acizi nucleici, polizaharide, fosfolipide anionice), determinarea concentrației critice de formare a miclei de detergenți etc [42-46].

Bibliografie

- [1] R. Kugel, **Focus on Ionic Polymer, Metachromasy as an indicator of polycation conformations in aqueous solution**, Ed. E.S. Drăgan, **3**, 2005, p. 93.
- [2] E. Cidu, *Interactia colorantilor cationici cu polielectroliti anionici in solutii apoase*, **Referat de doctorat**, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, 2003, p. 55,.
- [3] R.W. Kugel, **Advances in Chemistry Series, 236, Structure-Property Relations in Polymers**, pg. 507, 1993.
- [4] M.K. Pal, S. Basu, **Makromol. Chem.**, **27**, pg 69, 1958.
- [5] E. Bercu, *Interaction of Cationic Dyes with Anionic Polyelectrolytes in Aqueous Solutions*, **PhD Thesis**, Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, 2011, p.51.
- [6] M. Shirai, M. Yamashita, M. Tanaka, **Makromol. Chem.**, **179**, 1978, p.747.
- [7] M. Shirai, T. Nagatanka, M. Tanaka, **Chem. Lett.**, **5**, 1976, p. 291.
- [8] R. Nandini, B. Vishalakshi, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **75**(1), p.14, 2010.
- [9] G. Masci, A.Barbetta, M. Dentini, V. Crescenzi, **Macromol Chem. Phys.**, **200**, 1999, p.1157.
- [10] K. Hayakawa, J. Ohta, T. Maeda, **Langmuir**, **3**, 1987, p. 377.
- [11] L. Zhang, N. Li, F. Zhao, K. Li, **Analytical Sciences**, **20**, 2004, p. 445.
- [12] S. Hamai, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **58**, 1985, p. 2099.
- [13] G.C. Hochberg, **Colloid and Polym Sci.**, **272**, 1994, p. 409.
- [14] A.M. Saletskii, A.M. Tkachev, **Optics and Spectroscopy**, **93**(2), 2002, p. 232.
- [15] R. Nandini, B. Vishalakshi, **Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, **74**(5), 2009, p. 1025.
- [16] Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, **Desalination**, **271**(1-3), 2011, p. 80.
- [17] H. Dantzenberg, W. Jaeger, J. Kotz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina, **Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application**, Hanser, p. 250, 1994.
- [18] T.M. Handel, H.L. Cohen, J.S. Tan, **Macromolecules**, **18**, 1985, p. 1200.
- [19] B. C. Berdett, **Aggregation of dyes in Physical and Theoretical Chemistry**, Elsevier, **28**, 1983, p. 241.
- [20] T. Iijima, E. Jojima, L. Antonov, T. Stoyanova, **Dyes and Pigments**, **37**, 1998, p.81.

- [21] M. Shirai, Y. Nagaoka, M. Tanaka, **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.**, **15**, 1977, p. 1021.
- [22] M.K. Pal, A.K. Bhattacharyya, **Makromol Chem.**, **185**, 1984, p. 2241.
- [23] H.Q. Luo, S.P. Liu., Z.F. Liu, Q. Liu, N.B. Li, **Anal Chem. Acta**, **261**, 2001, p. 449.
- [24] K. Yamaoka, M. Takatsuki, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **51**(11), 1978, p. 3182.
- [25] O. Ortona, V. Vitagliano, R. Sartorio, L. Costantino, **J. Phys. Chem.**, **88**, 1984, p. 3244.
- [26] B.M. Silverstein, **Spectrometric identification of organic compounds**, Fifth Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York., p. 289, 1991.
- [27] F. Quadrifoglio, V. Crescenzi, **J. Col. Int. Sci.**, **35**(3), 1971, p. 447.
- [28] K. Yamaoka, M. Takatsuki, K. Nakata, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **53**, 1980, p. 3165.
- [29] M. Shirai, T. Nagatsuka, M. Tanaka, **Makromol. Chem.**, **178**, 1977, p. 37.
- [30] E. Cidu, C.D. Radu, G.C. Chitanu, A. Grigoriu, **Proceedings of the 6th International Conference Management of Technological Changes**, Alexandropolis-Greece, 2009, p. 45.
- [31] E. Cidu, C.D. Radu, G.C. Chitanu, A. Grigoriu, **Proceedings of the 6th International Conference Management of Technological Changes**, Alexandropolis-Greece, 2009, p. 49.
- [32] E. Bercu, I. Sandu, H.-A. Aldea, V. Vasilache, V. Toma, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **64**(10), 2013, p. 1121.
- [33] M. Takatsuki, **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **53**, 1980, p. 1922.
- [34] M. Mueller, J. Meier-Haack, S. Schwarz, H.M. Buchhammer, K.-J. Eichhorn, A. Janke, B. Kessler, J. Nagel, M. Oelmann, T. Reihs, K. Lunkwitz, **J. of Adhesion**, **80**(6), 2004, p. 521.
- [35] J.M.J. Fréchet, **Progr. Polym. Sci.**, **30**, 2005, p. 844.
- [36] R. Duncan., H. Ringsdorf and R. Satchi-Fainaro, **Adv. Polym. Sci.**, **192**, 2006, p. 1.
- [37] W. Fang, Y. Cai, X. Chen, R. Su, T. Chen, N. Xia, L. Li, Q. Yang, J. Han, S. Han, **Bioorg. Med. Chem. Lett.**, **19**, , 2009, p. 1903.
- [38] S. Roy, D. Ghosh, S.K. Guha, **Coll. Surf. B. Biointerfaces**, **69**, 2009, p. 77.
- [39] G. Pasut, F.M. Veronese, **Prog. Polym. Sci.**, **32**, 2007, p. 933.
- [40] M. Azori, *Polymeric prodrug systems based on poly(Nvinylpyrrolidone- alt-maleic anhydride)*, in **“Poymers in medicine III”**, (Editors: C. Migliaresi, L. Nicolais, P. Guisti and E. Chiellini), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988, p. 189.

- [41] G.C. Chițanu, A.G. Anghelescu-Dogaru, A. Poiata, G.G. Bumbu, C. Vasile, M. Rinaudo, A. Carpov, **Rev. Roum. Chim.**, **47**, 2002, p. 1205.
- [42] Y. Li, P.I. Lee, **Mol. Pharmaceutics**, **7**, 2010, p. 254.
- [43] S.M. Henry, M.E.H. El-Sayed, C.M. Pirie, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, **Biomacromolecules**, **7**, 2006, p. 2407.
- [44] D.S.W. Benoit, S.M. Henry, A.D. Shubin, A.S. Hoffman, P.S. Stayton, **Mol. Pharmaceutics**, **7**, 2010, p. 442.
- [45] Y. Kaneda, Y. Yamamoto, H. Kamada, S. Tsunoda, Y. Tsutsumi, T. Hirano, T. Mayumi, **Cancer Res.**, **58**, 1998, p. 290.
- [46] T.W. Wong, S. Wahab, Y. Anthony, **Drug Dev. Ind. Pharm.**, **33**, 2007, p. 737.
- [47] W. Wong, S. Wahab, Y. Anthony, **Int. J. Pharm.**, **357**, 2008, p.154.

UTILIZATION OF AQUEOUS PEG-BASED TWO-PHASE SYSTEMS FOR THE SELECTIVE EXTRACTION OF ZN(II), CO(II) AND NI(II) FROM AQUEOUS SOLUTION: A GREEN CHEMISTRY METHOD

Laura BULGARIU¹, Dumitru BULGARIU^{2,3}

¹ Technical University Gheorghe Asachi of Iasi, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection, D. Mangeron, no. 71A, 700050, Iasi, Romanina

² “Al.I.Cuza” University of Iasi, Faculty of Geography and Geology, Carol I, no. 20A, 700506, Iasi, Romania

³ Romanian Academy, Filial of Iasi, Collective of Geography, Carol I, no. 18A, 700506, Iasi, Romania

e-mail: lbulg@ch.tuiasi.ro

Abstract: *A simple aqueous two-phase system of polyethylene glycol (PEG) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was utilized for the selective extraction of Zn(II), Co(II) and Ni(II) ions from aqueous solution, in presence of thiocyanate (SCN^-) as extractant. The extraction of metal ions was studied as a function of the pH of salt solution, volume ratio between phases of aqueous two-phase system and concentration of SCN^- extractants. The extraction percents of considered metal ions are not influenced by the volume ratio of the phases, so this was maintained equal with 1.0. Thus, at SCN^- concentration higher than 0.04 mol/L, the Zn(II) ions are quantitatively extracted into PEG-rich phase at salt solution pH lower than 4.48, while a quantitative extraction of Co(II) was obtained only in strong acid media (salt solution pH lower than 2.05) and at SCN^- concentration higher than 0.05 mol/L. Under these experimental conditions, the extraction of Ni(II) is insignificant (< 20 %). Therefore, by adequate selection of the experimental conditions, a selective extraction of these metal ions could be obtained, and the separation procedure involves two steps. The proposed extraction procedure has the main advantage that is environmental safe.*

Keywords: aqueous two-phase system; green chemistry; heavy metal ions; selective extraction.

1. Introduction

Solvent extraction is a widely used method for removal and recovery of heavy metals from small volumes of aqueous solution with relatively low contents of these, by adding organic solvents [1, 2]. The possibility to utilize a high number of different organic solvents, extracting agents and experimental conditions makes solvent extraction a powerful separation method, with numerous industrial applications. Unfortunately,

the utilization of traditional solvent extraction is considered to be aggressive to the environment and harmful for human health, because: **(i)** most of organic solvents are toxic, flammable and volatile, **(ii)** sometimes large samples and large volumes of extracting agents and organic solvents are required; **(iii)** many selective extracting agents used in extraction of metal ions are expensive and have low stability in time, which makes that the cost of solvent extraction process to be high [3, 4]. These major disadvantages can be significant minimized by using the aqueous two-phase systems in extraction process.

The aqueous two-phase systems are spontaneously formed by mixing an aqueous solution of certain water-soluble organic polymer (most frequently used is polyethylene glycol, PEG) with certain inorganic salt (Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , NaNO_3 , K_2HPO_4 , Na_2CO_3 , etc.), in specific concentration [5-7]. The obtained extraction systems are composed by two aqueous immiscible phases, the top one – rich in PEG, with the same role as organic phases from traditional extraction systems, and a bottom phase – salt-enriched. Moreover, water is the major component in both phase [8], thus providing an environmental safe extraction system, that eliminate the use of harmful organic solvents. Thus, the extraction procedures that involve the use of aqueous two-phase systems are considered compatible with the principles of green chemistry.

The extraction of metal ions in such aqueous two-phase systems depends on **(i)** the formed aqueous two-phase system characteristics (determined by the nature and concentration of inorganic salt, molecular mass and concentration of PEG, system pH, temperature, presence of neutral or charged inert species) and **(ii)** the proprieties of formed metallic species in extraction system (stability, hydration degree, charge, dimensions, etc.) [4, 9, 10]. If the optimum characteristics of the aqueous two-phase system (system stability, phase separation time, clear interface) can be obtained by suitable selection of phase forming components, the second condition required the utilization of some extracting agents which will provide the selectivity of extraction process.

In this study, an experimental procedure is proposed for the selective extraction of Zn(II) , Co(II) and Ni(II) ions from aqueous solution, using aqueous two-phase systems, formed from polyethylene glycol (PEG) and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, in presence of SCN^- as extracting agents. The influence of some experimental parameters on the extraction behaviour of each metal ion, such as: salt solution pH, volume ratio of the aqueous two-phase system phases and concentration of SCN^- extractant, was studied. On the basis of obtained experimental results a selective extraction procedure in two steps of these metal ions was proposed. This procedure does not involve the use

of organic solvents, and from this reason can be considered environmental safe.

2. Experimental

2. 1. Materials

The polyethylene glycol with average molecular mass of 1500 g/mol (PEG(1500)) was used for the preparation of aqueous two-phase systems. The inorganic salts: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 and NH_4SCN were purchased from Reactivul Bucharest. The stock solution of 40 % (w/w) PEG(1500) was prepared by dissolving suitable quantity of solid polymer in double distilled water. The stock solution of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (40 %, w/w) was prepared similarly, and the different pH values (2.05; 3.12 and 4.48, respectively) were obtained by adding small volumes of H_2SO_4 concentrate solutions. The 10^{-2} mol/L solutions of Zn(II), Co(II) and Ni(II) respectively, were prepared by dissolving metal sulphates in double distilled water. The solution of SCN^- extractants, containing 1 mol/L, was prepared by NH_4SCN salt dissolving and diluting to the volume with salt stock solution.

2. 2. Extraction experiments

The extraction experiments were performed by batch technique, at room temperature (20 ± 0.5 °C), for each metal ion. For each experiment, an aqueous two-phase system was prepared by mixing specific volumes of PEG(1500) stock solution and salt stock solution, in a 15 mL graduate glass tube. In each extraction system certain volumes of heavy metal ions solution (0.5 mL of 10^{-2} mol M(II)/L solution) and different volumes from SCN^- extractant solution were added. After addition of all components, the final volume of extraction system was adjusted to 10 mL with double distilled water. For the selective extraction procedure a mixture of the three ions solutions was prepared so that their concentration to remains the same as mentioned above. 1.0 mL from obtained sample was then used in the aqueous two-phase system, for the selective extraction of Zn(II), Co(II) and Ni(II) respectively. After preparation, each system was centrifuged for 10 min at 2000 rpm. Before analysis, the phases were carefully separated and $1.0 - 1.5$ mL from each phase was measured and analyzed. The metal ions concentrations were analyzed spectrophotometrically (Digital Spectrophotometer S 104 D, 1 cm glass cell), using a prepared calibration graph [11].

2.3. Data evaluation

The extraction of each metal ion was quantitatively evaluated using:

(i) the distribution coefficient: $D_M = \frac{c_M^{PEG}}{c_M^{salt}}$ (1)

(ii) the extraction percent: $E_M, \% = \frac{D_M}{D_M + v} \cdot 100$ (2)

where: c_M^{PEG} , c_M^{salt} are the concentrations of considered metal ions in the PEG-rich phase and in the salt-rich phase, respectively, and v is the volume ratio of bottom and top phase.

3. Results and discussion

3.1. Influence of extractant concentration and salt solution pH

The acidity of salt solution is an important experimental parameter that can affect both the speciation of metal ions and the hydration degree of PEG-rich phase of extraction system [12]. In this study, the influence of salt solution pH on the heavy metal ions extraction efficiency was studied in the pH range 2.05 – 4.48. Within this pH range, the phase-forming components (PEG, NH_4^+ , SO_4^{2-}) are practically not involved in secondary processes [7], indicating that the salt solution pH has a little effect on phase formation.

Figs. 1-3 illustrated the influence of salt solution pH on the extraction efficiency of Zn(II), Co(II) and Ni(II) ions, as a function of the amount of SCN^- extractants added in aqueous PEG(1500) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system, at three different values of salt solution pH.

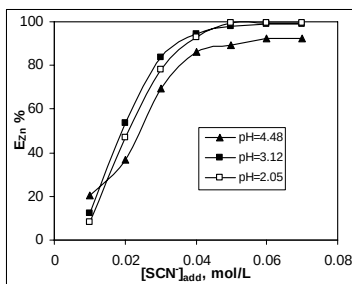


Fig. 1. Influence of salt solution pH and SCN^- concentration of the Zn(II) extraction efficiency, in aqueous PEG – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system (Experimental conditions: $c_0 = 48.76$ mg/L, volume ratio = 1.0; $t = 20$ °C)

The obtained results have show that regardless of pH, only small amounts of the metal ions were extracted into polymer-rich phase at concentration of added SCN^- extractants lower than 0.01 mol/L. The increase in the SCN^- extractants concentration determined the increase of the extraction efficiency of Zn(II) and Co(II) ions into PEG-rich phase of extraction system, while in case of Ni(II) ions the increase of the extraction percent cannot be observed. On the other hand, it can be observed from Fig. 1 that at SCN^- concentration higher than 0.04 mol/L, the extraction efficiency of Zn(II) ions is very little affected by the variation of salt stock solution pH. A quantitative extraction is obtained in this case ($E > 98\%$) for all studied pH values of salt solution.

In case of Co(II) ions a quantitative extraction is obtained only at iodide concentration higher than 0.05 mol/L and at salt solution pH lower than 2.0. At lower acidity of salt solution ($\text{pH} = 4.48$), the extraction percents increase with the increasing of SCN^- extractant concentration, without getting to be quantitative (Fig. 2).

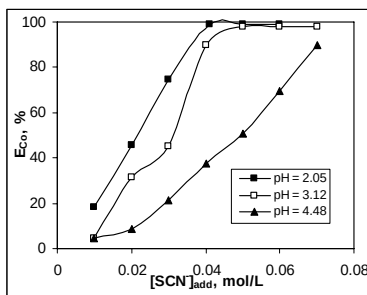


Fig. 2. Influence of salt solution pH and SCN^- concentration of the Co(II) extraction efficiency, in aqueous PEG – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system (Experimental conditions: $c_0 = 42.52$ mg/L, volume ratio = 1.0; $t = 20$ °C)

The variation of the salt solution pH and SCN^- concentration added in extraction system did not change the extraction efficiency of Ni(II) ions, in mentioned experimental conditions (Fig. 3).

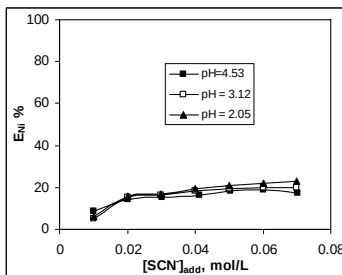


Fig. 3. Influence of salt solution pH and SCN^- concentration of the Ni(II) extraction efficiency, in aqueous PEG – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system (Experimental conditions: $c_0 = 45.37$ mg/L, volume ratio = 1.0; $t = 20$ °C)

The low stability of Ni(II)-SCN species makes that even at high acidity of salt solution pH, only small amount of Ni(II) will be extracted, and the values of extraction percents remains lower than 20 % in all cases.

3.2. Influence of the volume ratio between phases

Fig. 4 present the influence of the volume ratio between salt-rich phase and PEG-rich phase on the extraction efficiency of Zn(II), Co(II) and Ni(II) ions, in aqueous PEG(1500) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system, in presence of 0.04 mol/L SCN^- extractant. The experimental results indicate that the extraction behaviour of Zn(II), Co(II) and Ni(II) in presence of SCN^- extractants, is little influenced by the changes in the volume ratio between phases. If in case of Zn(II) and Co(II) ions, the distribution coefficients are sufficiently high to attain a quantitative extraction even with lower volume of PEG-rich phase, in case of Ni(II) ions the extraction efficiency remains insignificant for all studied values of the volume ratio between phases.

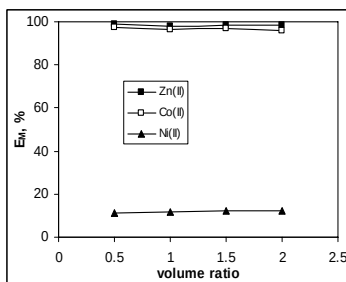


Fig. 4. Effect of volume ratio of the phases on the extraction efficiency of Zn(II), Co(II) and Ni(II), in aqueous PEG(1500) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system.

Therefore, a volume ratio of 1.0 was considered to be optimum for the extraction of Zn(II), Co(II) and Ni(II) in aqueous PEG – (NH₄)₂SO₄ two phase system using SCN⁻ as extractants, and this choice was made for practical considerations.

3.3. Selective extraction procedure

Basis of the presented experimental results a selective extraction procedure of Zn(II), Co(II) and Ni(II) in considered aqueous two-phase system is proposed. This procedure involves two extraction steps: (i) in the first step is selective extracted Zn(II) ions, in an aqueous PEG(1500) – (NH₄)₂SO₄ two-phase system with salt solution pH = 4.53 and a SCN⁻ concentration of 0.04 mol/L - the extraction percents calculated in this case were 98.06 % for Zn(II), 31.34 % for Co(II) and 13.03 % for Ni(II), respectively; (ii) after removal of the first PEG-rich phase, the salt solution pH is adjusted at 2.05, is added new amount of SCN⁻ extractant (0.05 mol/L) and 40 % (w/w) PEG(1500) solution, and a new aqueous two-phase system is obtained. In these conditions only the Co(II) ions are extracted into polymer-rich phase (E = 99.04 %), while the Zn(II) ions will predominantly remain in the salt-rich phase (E = 11.24 %).

Thus, the aqueous PEG(1500) – (NH₄)₂SO₄ two-phase system can be used for the selective extraction of Zn(II) ions in presence of Co(II) and Ni(II) ions, and also for the selective extraction of Co(II) ions in presence of Ni(II) ions, using SCN⁻ extractants and different experimental conditions.

4. Conclusions

An green chemistry procedure, has been proposed for the selective extraction of Zn(II), Co(II) and Ni(II) ions from aqueous media. This procedure involve the use of aqueous PEG(1500) – (NH₄)₂SO₄ two-phase systems, and an aqueous solution of SCN⁻ as extracting agents. The extraction efficiency of considered metal ions depends by concentration of SCN⁻ extractants added in extraction system, the volume ratio between the phases of aqueous two-phase system and the pH of salt stock solution.

Thus, in well defined experimental conditions (SCN⁻ concentration, salt solution pH = 4.53), the Zn(II) ions are quantitatively extracted into PEG-rich phase, while the Co(II) and Ni(II) ions remains predominantly in the salt-rich phase. The same salt-rich phase can be used to obtain another aqueous two-phase system, were at salt solution pH of 2.05 and SCN⁻ extractant concentration of 0.05 mol/L, the selective extraction of Co(II) ions in presence of Ni(II) ions is obtained.

The use of aqueous two-phase systems is environmentally safe and in agreement with the principles of green chemistry, being in the same time efficient and economical viable.

The financial support for the studies was provided by the Romanian Academy, Filial of Iași, Collective of Geography (Project no. 3 / theme 1 / 2014).

References

- [1] N.E. Perescu, **Solvent Extraction Chemistry and Applications**, R.S.R Academy Ed., Bucharest, Romania, 1985.
- [2] I. Sârghie, **Extraction Mechanism of Metal Complexes** (in Romanian), Ed Gheorghe Asachi, Iași, Romania, 1995.
- [3] R.D. Rogers, A.H. Bond, C.B. Bauer, *Polyethylene Glycol-Based Aqueous Biphasic System for Liquid/Liquid Extraction of Environmentally Toxic Heavy Metal*, **Solvent Extraction in Process Industry**, **3**, 1993, pp. 1641-1648.
- [4] A.E. Visser, S.T. Griffin, C.C. Ingenito, D.H. Hartman, J.G. Huddleston, R.D. Rogers, *Aqueous Biphasic Systems as a Novel Environmentally Benign Separation Technology for Metal Ion Removal*, **Metal Separation & Technology Beyond**, 2000, pp. 119-130.
- [5] K.P. Ananthapadmanabhan, E.D. Goddar, *Aqueous Biphasic Formation in Polyethylene Oxide-Inorganic Salt Systems*, **Langmuir**, **3**, 1, 1987, pp. 25-31.
- [6] M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Extraction Behaviour of Metal Ions in Aqueous Polyethylene Glycol-Sodium Sulphate Systems in Presence of Iodide and Thiocyanate Ions*, **Analytica Chimica Acta**, **427**, 2, 2001, pp. 293-300.
- [7] L. Li, C.Y. He, S.H. Li, F. Liu, S. Su, X.X. Kong, N. Li, K.A. Li, *Study on PEG-(NH₄)₂SO₄ Aqueous Two-Phase System and Distribution Behaviour of Drugs*, **Chinese Journal of Chemistry**, **22**, 11, 2004 pp. 1313-1318.
- [8] G.D. Rodrigues, M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F. Jurgensen Paggioli, L.A. Minim, J.S. dos Reis Coimbra, *Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent*, **Separation and Purification Technology**, **62**, 2008, pp. 687-693.
- [9] J. Cheng, S.K. Spear, J.G. Huddleston, R.D. Rogers, *Polyethylene Glycol and Solutions of Polyethylene Glycol as Green Reaction Media*, **Green Chemistry**, **7**, 2, 2005, pp. 64-82.
- [10] P.Yu., K. Huang, H. Liu, K. Xie, *Three-Liquid-Phase Partition Behaviors of Pt(IV), Pd(II) and Rh(III): Influences of Phase-Forming Component*, **Separation and Purification Technology**, **88**, 2012, pp. 52-60.
- [11] J.A. Dean, **Analytical Chemistry Handbook**, McGraw-Hill Inc. Ed., New York, USA. 1995.
- [12] L. Bulgariu, D. Bulgariu, I. Sarghie, T. Malutan, *Cd(II) Extraction in PEG-based two-phase aqueous systems in the presence of iodide ions. Analysis of PEG-rich solid phase*, **Central European Journal of Chemistry**, **5**, 2007, pp. 291-302.

STRUCTURA, PROPRIETĂȚILE ȘI APLICAȚIILE POTENȚIALE ALE COMPLEXȘII ORGANO- MINERALI DIN SOLURI

Dumitru BULGARIU^{1,2}, Laura BULGARIU³,
Constantin RUSU^{1,2}

¹ Universitatea „Alexandru Ioan Cuza din Iași”, Facultatea de Geografie și Geologie, B-dul Copou, nr. 20A, 700505, Iași, România

² Academia Română, Filiala din Iași, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, Nr. 8, 700505, Iași, România;

³ Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul D. Mangeron, nr.71, 700050, Iași, România

e-mail: dbulgariu@yahoo.com

Abstract. *Complexșii organo-minerali din soluri au compoziții chimico-mineralogice și structuri foarte complexe și includ > 65 % din componentele minerale și organice ale solurilor. Studiile noastre au arătat că acești complexi sunt de fapt compuși supramoleculari cu compoziție nestoichiometrică, stabilitate chimică ridicată și structuri flexibile (pot adopta cu ușurință configurații diferite în funcție de condițiile fizico-chimice). Aceste caracteristici și capacitatea de retenție foarte mare (de cca 35 de ori mai mare decât a cărbunelui activ) a ionilor și moleculelor organici mici indică posibilitatea utilizării lor în protecția mediului sau diferite domenii industriale.*

Keywords: complexi organo-minerali; ansambluri supramoleculare; compuși nestoichiometrici; soluri

1. Introducere

Ponderea, tipul și formele de ocurență ale complexșilor organo-minerali constituie elementele determinante pentru caracterele distinctive ale fiecărui tip de sol, respectiv pentru dinamica proceselor chimico-mineralogice și biochimice din soluri. Împreună cu diferite faze coloidale și anumite microorganisme, aceștia formează biopedoplasma (denumită și „materie pedostructurată”) – cea mai dinamică și mai reactivă componentă a solurilor [1; 7; 8; 10]. Biopedoplasma reprezintă o macrostructură în care complexșii organo-minerali au, atât rol structural, impunând un anumit tip de structură (similar ionilor generatori de complexi), cât și rol funcțional, imprimând o anumită reactivitate chimică [17; 18].

Complexșii organo-minerali apar în orice tip de sol, cu ponderi, structuri și compoziții chimico-mineralogice diferite de la un tip de sol la

altul. Deși în mod obișnuit sunt denumiți „complexi organo-minerali”, compoziția și structura acestora sunt mult mai complexe decât ale combinațiilor complexe propriu-zise, asociațiilor coloidale sau compușilor macromoleculari. După unele opinii „complexii organo-minerali” din soluri reprezintă o categorie particulară de compuși naturali cu compoziții nestoichiometrice, metastabili și structuri intermediare între combinațiile complexe propriu-zise și asociațiile coloidale [2; 14; 15; 18]. O serie de studii experimentale au arătat că acești complexi au o stabilitate chimică remarcabilă, atât în condițiile fizico-chimice din soluri, cât și la tratamente cu soluții relativ concentrate de acizi, baze, săruri sau solvenți organici [3; 4; 9; 11; 16].

Studiile noastre au adus o serie de date noi referitoare la structura, compoziția chimico-mineralogică și proprietățile complexilor organo-minerali din diferite tipuri de soluri. Rezultatele obținute au arătat că în realitate complexii organo-minerali din soluri sunt compuși supramoleculari, nestoichiometrici, cu stabilitate chimică ridicată și structuri flexibile (în funcție de condițiile fizico-chimice adoptă configurațiile care le asigură stabilitatea cea mai ridicată).

2. Materiale și metode

Pentru realizarea studiilor s-a utilizat o gamă variată de soluri (andosoluri, histosoluri, antrosoluri, cernoziomuri, districambosoluri, luvosoluri, vertosoluri), din care au fost separați complexii organo-minerali [3, 4, 6]. Pentru separarea complexilor organo-minerali s-a procedat la separarea granulometrică a probelor de sol, urmată de fracționarea (5-8 etape de separare) prin metoda magnetică izodinamică. Din fracțiunile minerale obținute, complexii organo-minerali au fost separați prin extracție (pe probe paralele) în sisteme cu două faze apoase polimer – sare anorganică pe bază de polietilenglicool (MW 1550) și prin extracție secvențială solid – lichid [5; 6]. Complexii organo-minerali separați prin aplicarea celor două procedee de extracție au fost ulterior supuse unui complex de analize chimice și instrumentale: studii prin microscopie optică (în lumină naturală și lumină polarizată), spectrometrie de absorbție moleculară în UV-VIS, FT-IR și Raman, difracție cu raze X, spectrometrie de fluorescență cu raze X, analize termice diferențiale [3-6; 11; 12].

3. Rezultate și discuții

Ponderea complexilor organo-minerali din solurile studiate variază între 19,65–57,83 % [w/w] (media: 42,10 % [w/w], pentru 68 probe de sol), ceea ce înseamnă că peste 50 % din componenții solurilor sunt

incluși în complexii organo-minerali. În compoziția chimico-mineralogică a complexelor organo-minerali intră o varietate largă de specii chimice și faze minerale, însă ponderea de participare a acestora variază în limite relativ restrânse: (i) minerale argiloase (varietăți amorfă și criptocristaline): 55,18-66,89 % [w/w] (media: 60,63 % [w/w]); (ii) materie organică (acizi huminici, acizi fulvici, acizi himatomelanici, produși intermediari de degradare ai polizaharidelor și proteinelor etc.): 19,71–25.46 % [w/w] (media: 23,83 % [w/w]); (iii) oxizi și oxihidroxizi de fier (varietăți amorfă și criptocristaline): 5,92–8,65 % [w/w] (media: 7,12 % [w/w]); (iv) geluri aluminosilicatică, silicatică sau silicoaluminofosfatice: 3,77-7,23 % [w/w] (media: 5,31 % [w/w]); (v) apă: 1,46–2,73 % [w/w] (media: 2,06 % [w/w]); (vi) alte componente (ioni metalici simpli sau complecși ai fierului și aluminiului; ioni ai metalelor alcaline și alcalino-pământoase; elemente minore: Mn, Cr, Zn, Cu, Ni, V, Mo, B, Se, Cd, Hg, Pb, As etc.; anioni anorganici: PO_4^{3-} , SO_4^{2-} etc.; anioni ai acizilor organici cu masă moleculară mică etc.): 0,35-1,27 % [w/w] (media: 0,72 % [w/w]) [5, 6]. Aceste date arată două aspecte importante: (i) complexii organo-minerali nu sunt compuși stoichiometrici; (ii) diversitatea și proprietățile complexelor organo-minerali din soluri sunt determinate în special de structura acestora (figurile 1-4).

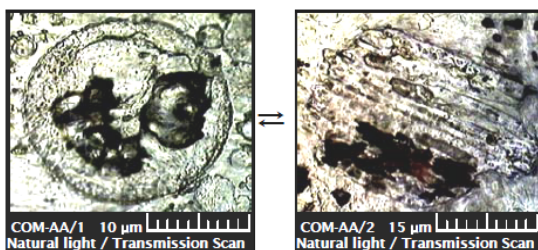


Fig. 1. Complecși organo-minerali cu nucleu argilos amorf (varietăți amorfă ale mineralelor argiloase) în mediu cu conținut scăzut de apă (COM-AA/1) și în mediu cu conținut ridicat de apă (COM-AA/2).

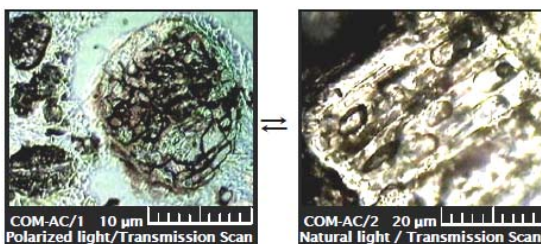


Fig. 2. Complecși organo-minerali cu nucleu argilos criptocristalin în mediu cu conținut scăzut de apă (COM-AC/1) și în mediu cu conținut ridicat de apă (COM-AC/2).

Studiile realizate prin spectrometrie FT-IR, Raman și microscopie optică au arătat că structurile complexelor organo-minerali au 4-5 nivele de organizare și sunt formate, aproape invariant, din: (i) un nucleu – constituit din varietăți amorphe sau criptocristaline ale mineralelor argiloase, oxizilor și oxihidroxizilor de fier, ioni complecși sau faze coloidale metastabile; (ii) 3-4 straturi succesive, dispuse de obicei concentric, constituite din compuși organici (acizi huminici, acizi fulvici, acizi fitici, produși de descompunere ai polizaharidelor și proteinelor etc.), oxizi și oxihidroxizi de fier, minerale argiloase amorphe, specii ionice simple și complexe, apă etc. Legăturile dintre componentele complexelor organo-minerali se realizează, atât prin forțe fizice (van der Waals) cât și prin legături de hidrogen și legături coordinative [3-5]. Aceste structuri sunt foarte flexibile astfel că, complexii organo-minerali pot adopta ușor diferite structuri care le asigură cea mai mare stabilitate în anumite condiții specifice fiecărui tip de sol (figurile 1-4). Tranzițiile structurale ale complexelor organo-minerali au caracter quasireversibil și au loc chiar la variații relativ mici ale condițiilor fizico-chimice (salinitate, umiditate, pH etc.) din soluri.

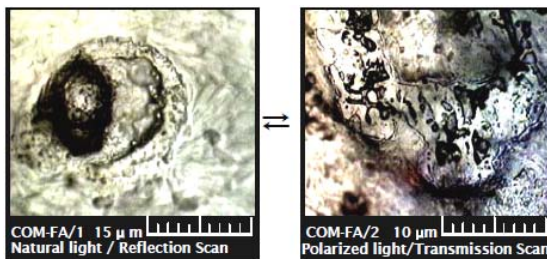


Fig. 3. Complecși organo-minerali cu nucleu de oxizi și oxihidroxizi de fier amorf în mediu cu conținut scăzut de apă (COM-FA/1) și în mediu cu conținut ridicat de apă (COM-FA/2).

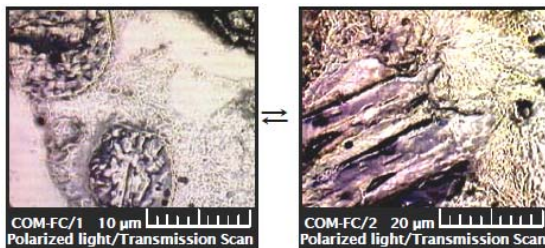


Fig. 4. Complecși organo-minerali cu nucleu de oxizi și oxihidroxizi de fier criptocristalini în mediu cu conținut scăzut de apă (COM-FC/1) și în mediu cu conținut ridicat de apă (COM-FC/2).

În funcție de structură și de compoziția chimico-mineralogică complexii organo-minerali din soluri pot fi încadrați în patru grupe

principale: (i) complecși organo-minerali cu nucleu argilos – figurile 1-2; în funcție de tipul mineralelor argiloase, stabilitatea acestora variază în ordinea: COM cu nucleu allofanic >> COM cu nucleu smectitic > COM cu nucleu illitic >> COM cu nucleu caolinitic (COM – complex organo-mineral); (ii) complecși organo-minerali cu nucleu de oxizi și oxihidroxizi de fier – figurile 3-4; în funcție de tipul oxizilor și oxihidroxizilor, stabilitatea acestora variază în ordinea: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (amorf) > $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (lepidocrocit) > $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (göethit) > $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit); (iii) complecși organo-minerali cu nucleu „ion metalic complex” (cu cationi în coordinare tetraedrică sau cationi în coordinare octaedrică); (iv) complecși organo-minerali cu „nucleu coloidal” [3-6]. Frecvențele de apariție în soluri și stabilitățile cele mai mari le au complecșii organo-minerali cu nucleu argilos amorf și cei cu nucleu de oxizi și oxihidroxizi de fier amorf.

4. Concluzii

(i) Complecșii organo-minerali din soluri au compoziții și structuri foarte complexe, includ > 65 % dintre componentele chimico-mineralogice ale solurilor și au un rol esențial în autoorganizarea solurilor și în procesele pedogeochemice.

(ii) După datele noastre complecșii organo-minerali din soluri sunt de fapt compuși supramoleculari, cu compoziție nestoichiometrică, stabilitate chimică ridicată și structuri flexibile (în funcție de condițiile fizico-chimice adoptă configurațiile care le asigură stabilitatea cea mai ridicată).

(iii) Capacitatea de reținere ridicată (prin mecanisme mixte adsorbție–schimb ionic–complexare) a ionilor și moleculelor organice mici, respectiv stabilitatea remarcabilă în condiții fizico-chimice (pH, umiditate, salinitate etc.) variate indică posibilitatea utilizării acestor „resurse” naturale ca biosorbent selectiv în diferite domenii. Flexibilitatea structurii complecșilor organo-minerali face posibilă realizarea unor adsorbții / desorbții controlate prin modificarea condițiilor fizico-chimice

Suportul financiar pentru realizarea studiilor a fost asigurat de Academia Română, Filiala din Iași, Colectivul de Geografie (proiectul III / tema 1./ 2014).

Bibliografie

- [1] R. Amundson, *Soil Formation, Treatise in Geochemistry*, vol. 5 **Surface and Groundwater, Weathering, and Soils** (edited by J. Drever), Elsevier, 2003, pp. 1-35.
- [2] D. Aran, M. Gury, E. Jeanroy, *Organo-metallic complexes in an Andosol: A comparative study with a Cambisol and Podzol*, **Geoderma**, **99**, 2001, pp. 65–79.

- [3] D. Bulgariu, L. Bulgariu, C. Rusu, *The study by Raman and FT-IR spectrometry of structure and stability of organo-minerals combinations from soils*, **Geophysical Research Abstracts**, **10**, 2008.
- [4] D. Bulgariu, L. Bulgariu, N. Buzgar, F. Filipov, *Applications of Raman and FT-IR spectrometry at differentiation of organic-minerals complexes from hortic antrosols*, **International Conference GeoRaman**, **2008**, 2008, Ghent, Belgia.
- [5] D. Bulgariu, L. Bulgariu, *Contributions to the study of mineral-organic supramolecular assemblies from soils (I)*, **Conferința Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, Ediția a V-a, Iași, 2008, pp. 503-508.
- [6] D. Bulgariu, N. Buzgar, Filipov, *Contributions to the study of organic-mineral complexes from hortic anthrosols*, **USAMV Iași, Lucrări Științifice - seria Agronomie**, **50**, 1, 2008, pp. 197-202.
- [7] D. Bulgariu, L. Bulgariu, C. Rusu, F. Filipov, *Distribution, mobility and bioavailability of phosphorus into soils from glass houses*, **USAMV Iași, Lucrări științifice - seria Horticultură**, **52**, 2009, pp. 869-874.
- [8] D. Bulgariu, C. Rusu, F. Filipov, N. Buzgar, L. Bulgariu, *The pedogeochemical segregation a few horizons in soils from glass houses*, **Geophysical Research Abstracts**, **12**, 2010.
- [9] G. Guggenberger, W. Zech, H.R. Schulten, *Formation and mobilization pathways of dissolved organic-matter - evidence from chemical structural studies of organic-matter fractions in acid forest floor solutions*, **Organic Geochemistry**, **21**, 1, 1994, pp. 51-66.
- [10] P.M. Huang, M.C. Wang, M.K. Wang, *Mineral – Organic – Microbial Interactions*, **Encyclopedia of Soils in The Environment**, **2**, Academic Press, London, 2005, pp. 486-499.
- [11] D.A. Laird Martens, W.L. Kingery, *Nature of Clay-Humic Complexes in an Agricultural Soil: I. Chemical, Biochemical, and Spectroscopic Analyses*, **Soil Science Society of America Journal**, **65**, 2001, pp. 1413–1418.
- [12] D.A. Laird, *Nature of clay–humic complexes in an agricultural soil. II, Scanning electron microscopic analysis*, **Soil Science Society of America Journal**, **65**, 2001, pp. 1419-1425.
- [13] R. Lăcătușu, **Mineralogia și chimia solului**, Ed. Universității „Alexandru Ioan Cuza”, Iași, 2000.
- [14] J.M. Oades *An introduction to organic matter in mineral soils*, **Minerals in Soil Environments** (Eds: J.B. Dixon and S.B. Weed), 2nd ed., SSSA Book Series No. 1, Madison, 1989, pp. 89–160.
- [15] H.R. Schulten, M. Schnitzer, *Chemical model structures for soil organic matter and soils*, **Soil Science**, **162**, 1997, pp. 115–130.
- [16] G. Sposito, **The Chemistry of Soils**, Oxford University Press, 1989.
- [17] R.S. Swift, *Organic matter characterization, Methods of Soil Analysis. Part 3, Chemical Methods* (eds. D.S. Sparks, J.M. Bartels, and J.M. Bigham), Soil Science Society of America, 1996, pp. 1018-1020.

DISPOZITIVELE OPTIC VARIABLE (OVD) – O REVOLUȚIE ÎN TEHNOLOGIA DE COMBATERE A CONTRAFACERII DOCUMENTELOR

Ovidiu P. TĂNASĂ¹, Ion SANDU²,
Marius PĂDURARU¹

¹“Alexandru Ioan Cuza” Police Academy of Bucharest, Aleea Privighetorilor, no. 1A,
Bucharest, Romania

²“Alexandru Ioan Cuza” University of Iași, 22 Blvd. Carol I, Corp G – Demisol, 700506, Iași,
Romania

e-mail: ion.sandu@uaic.ro

Abstract: *Nevoia tot mai mare de securitate conduce la adoptarea la nivel mondial de documente de identitate electronice avansate, ca mijloace principale de confirmare a identității și a dreptului de a călători. Dispozitivele optic variabile (OVDs) sunt acum comune în domeniul securizării documentelor. Ele oferă caracteristici tehnologice de ultimă generație împotriva contrafacerii. Pentru un non expert este dificil, dacă nu aproape imposibil, să facă distincția între toate tipurile de dispozitive, astfel încât sunt asimilate sub termenul de “holograme”.*

Keywords: hologramă, OVD, difracție, tridimensional, DOVID, securizare, laser.

1. Introducere

Pe fondul creșterii constante și a disponibilității generale a sistemelor moderne de copiere și reproducere, sunt necesare dispozitive ce au caracteristici eficiente de protecție a documentelor. Hologramele sunt folosite atât la fabricarea bancnotelor, cât și a documentelor personalizate precum pașapoarte, cărți de identitate, permise de conducere, carduri de credit, etc.

Holograma, în sensul termenului inventat de Dennis Gabor în 1947, reprezintă un dispozitiv care la iluminarea cu un prim front de undă generează un al doilea front de undă care constituie reconstrucția optică a spațiului tridimensional [1, 2].

Conform Dicționarului Explicativ, holograma (fr. *hologramme*) reprezintă o placă fotografică pe care sunt înregistrate, sub forma unor

dungi fine și paralele, atât amplitudinile undelor luminoase care vin de la un obiect, cât și fazele acestor unde.

Prin urmare, holografia reprezintă tehnica de înregistrare și redare a imaginii tridimensionale a unui obiect.

În 1962, Emmett Leith și Juris Upatnieks de la University of Michigan [3], utilizând laserul și adăugând o tehnică împrumutată din munca lor în domeniul radarelor, au obținut prima transmisie prin laser a hologramelor unor obiecte tridimensionale. Aceste holograme produceau imagini de o claritate uimitoare, similare celor reale, dar necesitau lumina laserului pentru a fi vizualizate. Tot în 1962, Dr. Yuri N. Denisyuk din Rusia [4] a combinat holografia cu munca lui Gabriel Lippman (laureat al premiului Nobel în 1908) din domeniul fotografiei în culori naturale. Abordarea lui Denisyuk a dus la obținerea hologramei care, pentru prima dată, putea fi observată la lumina unui bec incandescent obișnuit.

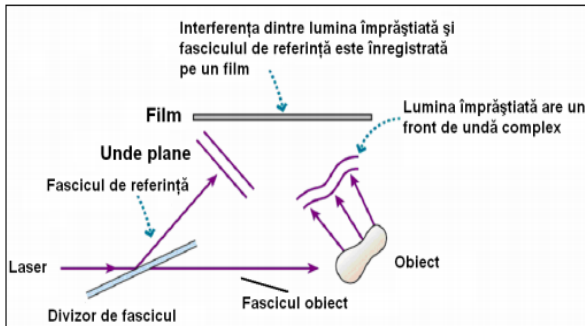


Fig.1. Înregistrarea imaginii [5]

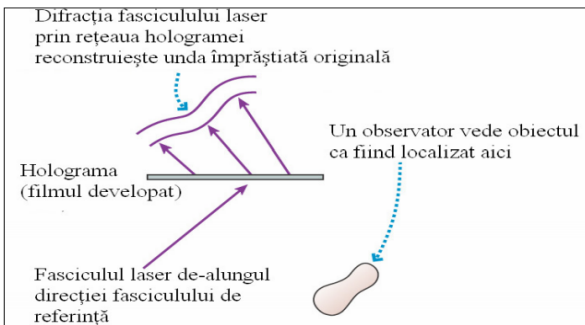


Fig. 2. Redarea imaginii [5]

Pentru a obține o hologramă, fasciculul laser este divizat în două fascicule. Unul din acestea este reflectat pe obiect, de unde ajunge pe filmul pe care se înregistrează holograma, iar celălalt fascicul este trimis direct pe filmul de înregistrare (fasciculul de referință). Prin interferența fasciculului împrăștiat pe obiect și a fasciculului de referință se obține o figură cu linii microscopice luminoase și întunecoase. Figura este înregistrată pe film obținându-se o hologramă.

Diferența de principiu între o fotografie obișnuită și o hologramă constă în faptul că fiecare punct al unei fotografii poartă informație despre intensitatea (eventual și culoarea) unui punct sau a unei mici zone din obiectul fotografiat, în timp ce în holografie informația despre fiecare punct din obiect este distribuită pe întreaga suprafață a hologramei. Undele electromagnetice reflectate de scena holografiată sunt înregistrate cu fidelitate de suportul holografic și reconstruite apoi la redarea hologramei. Astfel, holograma devine un fel de fereastră prin care ochiul percepe același câmp luminos pe care l-a produs anterior scena înregistrată. Pentru a demonstra acest concept rupem dispozitivul optic variabil în bucăți mai mici și putem observa încă întregul obiect prin fiecare bucațică din hologramă. Pierdem însă din rezoluție pe măsură ce micșorăm dimensiunea hologramei în același mod în care prin reducerea dimensiunii deschiderii la aparat de fotografiat - scena devine "încețoșată".

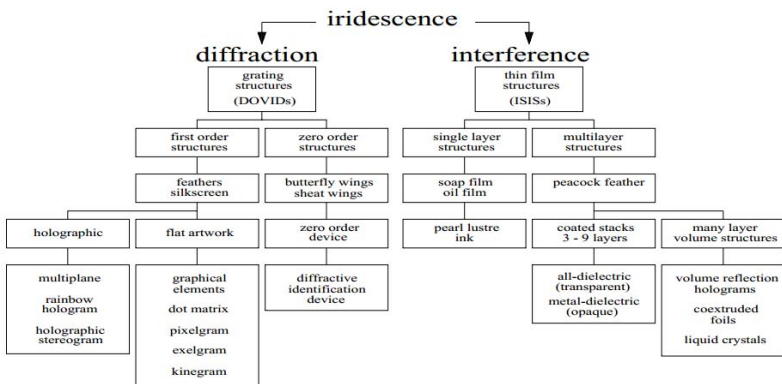


Fig. 3. Tipuri de OVD-uri iridescente [7]

Tehnica holografică are la bază fenomenele de difracție și interferență. Printre OVD-urile non-iridescente se numără dispozitivele gravate laser cu imagini multiple (MLI – Multiple Laser Image) care sub un anumit unghi de observație pot afișa informații diferite, precum și portretele perforate laser. OVD-urile iridescente care au fost dezvoltate au la bază fie difracția luminii (DOVID - Dispozitive de Imagine Variabile Optic prin Difracție), fie interferența de lumină (ISIS - Structuri de Imagine de Securitate cu Interferențe) [6]. Tendința actuală constă în integrarea acestor două efecte într-un singur dispozitiv.

2. Dispozitive tip Imagine Variabile Optic prin Difracție (DOVIDs)

În scopul de a captura dimensiunea adâncimii unui obiect, faza este înregistrată în holografie prin suprapunerea unei unde luminoase secundare, așa numita undă de referință, peste unda obiectului ce urmează a fi reconstruit. Holograma este așadar rezultatul interferenței obiectului cu unda de referință. Unda obiectului original este reconstruită din hologramă prin difracția undei de reproducere. Cele mai întâlnite holograme la securizarea documentelor sunt:

2.1. Hologramele cu reflecție în lumina albă (White-light Reflection Holograms)

Avantajele acestui tip de hologramă constau în faptul că lumina laserului este necesară doar pentru a înregistra, nu și pentru a vizualiza o hologramă. Când o astfel de hologramă este înregistrată, fasciculul de referință și fasciculul obiectului lovesc filmul din direcții diferite. În timpul reconstrucției, lumina trebuie să atingă holograma din aceeași parte ca și fasciculul de referință din timpul capturii. În acest caz, observatorul este poziționat pe aceeași parte a hologramei, ca și sursa de lumină. Deoarece lumina modulată este reflectată de la sursa de lumină către observator, acest tip de hologramă mai poartă numele de hologramă de reflecție.

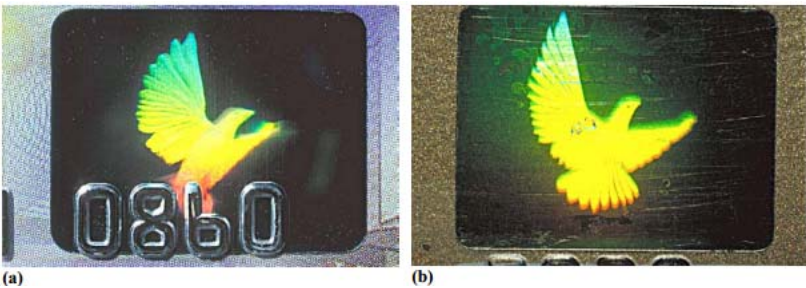
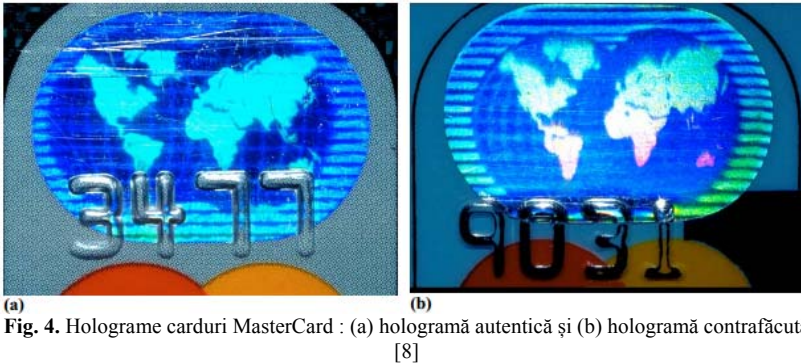


Fig. 5. Holograme carduri VISA : (a) hologramă autentică și (b) hologramă contrafăcută [8]

2.2. Hologramele matrice de puncte (Dot matrix Holograms)

Acestea sunt formate din structuri de difracție mici, de tip pixel, care formează o matrice. Fiecare dintre aceste “puncte hologramă” este generat de interferența controlată a două fascicule laser într-un material sensibil la lumină. Fiecare punct conține o rețea de difracție cu o orientare și perioadă definite. Aceste tipuri de holograme sunt generate de calculator și arată structuri 2D, respectiv 2D/3D. Flexibilitatea posibilelor modele, precum și disponibilitatea relativ nerestricționată a utilajelor/mașinilor necesare, fac ca această tehnologie să fie utilizată în Dispozitivele de Imagine Variabile Optic prin Difracție.



Fig. 6. OVD 2D/3D folosit la securizarea unui software Microsoft (Applied Holographics, UK) [9]

În domeniul securizării documentelor și bancnotelor, cele mai folosite dispozitive optic variabile, de altfel și mărci înregistrate, sunt:

a. Kinegrama – Hologramă generată de calculator capabilă să producă imagini multiple de înaltă rezoluție. Kinegrama conține tipuri speciale de elemente optice de difracție generate de calculator, cu reliefuri (grile) de suprafață simetrice și asimetrice. În mod tipic, aceste grile sunt dispuse conform unei grafici vectoriale și pot fi proiectate în moduri diferite pentru a produce efecte cinemate, de schimbare a culorii, inversare a contrastului și alte efecte speciale. Kinegramele sunt dezvoltate de OVD Kinegram Corporation.

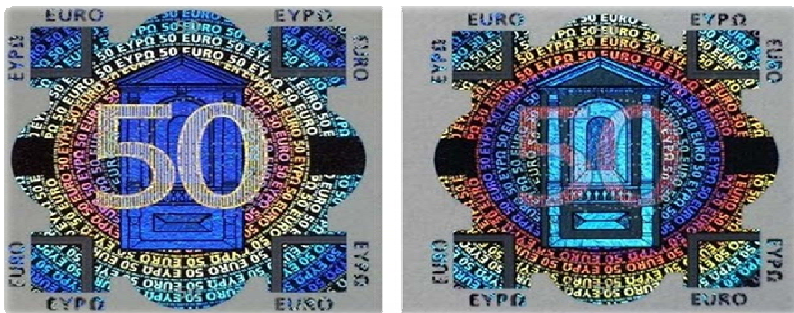


Fig. 7. Kinegrama folosită la bancnotele de 50 Euro [10]

b. Dispozitive de identificare cu difracție (DID-Diffractive Identification Device) - constau într-un grilaj lamelar dielectric cu indice ridicat, de secțiune dreptunghiulară, încorporat într-o matrice polimerică cu indice scăzut. Aceste structuri de securitate sunt dezvoltate de către Institutul Paul Scherrer (Elveția) [11]. Ele sunt compuse din grilaje cu perioade (p) mai mici decât lungimea de undă a luminii ($p \leq 400\text{nm}$).

Frecvența rețelei este dincolo de 2500 lamele/mm, astfel încât difracția de ordinul întâi este la un unghi prea mare pentru a fi existent.

Aceste dispozitive au următoarele specificații și avantaje:

- Imagine în două culori de difracție vizibile la unghi de reflectare directă;
- Două culori spectaculoase de permutare, atunci când se rotește la 90°;
- Vizibilitate excelentă în lumina difuză;
- Simplu și ușor de memorat și comunicat;
- Imposibil de copiat cu cerneluri, lacuri de metal sau cristale lichide;
- Imposibil de copiat cu tehnici holografice tradiționale.



Fig.8. Dispozitive de identificare cu difracție (DID) – Pașaport Franța [12]

c. Identigrama - este un element de securitate holografic utilizat în pașapoarte și cărți de identitate, combinând mai multe elemente individuale, precum:

- o imagine facială holografică a titularului;
- MRZ (zona de citire optică) și elemente care sunt identice pentru toate documentele din serie.

De exemplu:

- vulturul german în 3D
- structuri cinematice
- macroimprimare
- microimprimare
- elemente verificabile prin citire optică



Fig. 9. Pagina cu datele de identificare (Pașaport Germania) [12]

3. Inovații în domeniul dispozitivelor optice variabile

3.1. Combinații de tehnici de gravare laser cu Dispozitive de Imagini Variabile Optice prin Difrakție

În afară de tehnologia înaltă și valoarea anti-contrafacere asociată, gravura laser are avantajul suplimentar de a permite scrierea de informații variabile. Prin urmare, asocierea cu tehnologia Dispozitivelor de Imagini Variabile Optice prin Difrakție reprezintă un important demers împotriva contrafacerii, dar și împotriva falsificării. O evoluție recentă în acest domeniu este invenția lui Brongers, și anume transgravarea [13, 14]. Această tehnică implică gravarea laser a unor informații variabile într-un dispozitiv optic variabil în așa fel încât informațiile variabile sunt ele însele iridescente din nou.

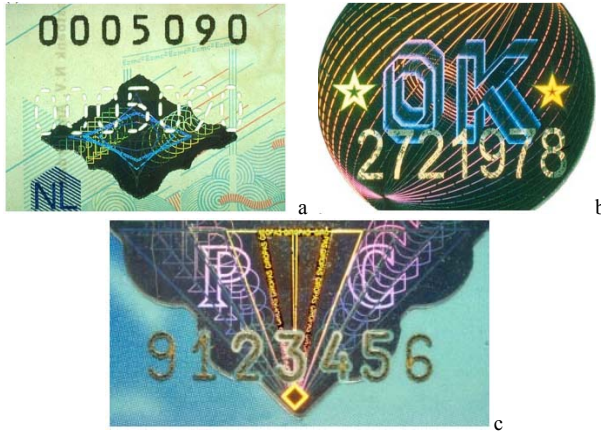


Fig. 10. Combinații de tehnici de gravare laser cu Dispozitive de Imagini Variabile Optic prin Difracție: a) perforații laser; b) transgravare; c) gravură laser [8].

3.2. Combinații de efecte iridescente și Portrete Perforate laser

Portretul perforat laser este o aplicație de gravare cu laser dezvoltată de IAI (Industrial Automation Integrators, Olanda), în special împotriva falsificării documentelor de identitate [15].

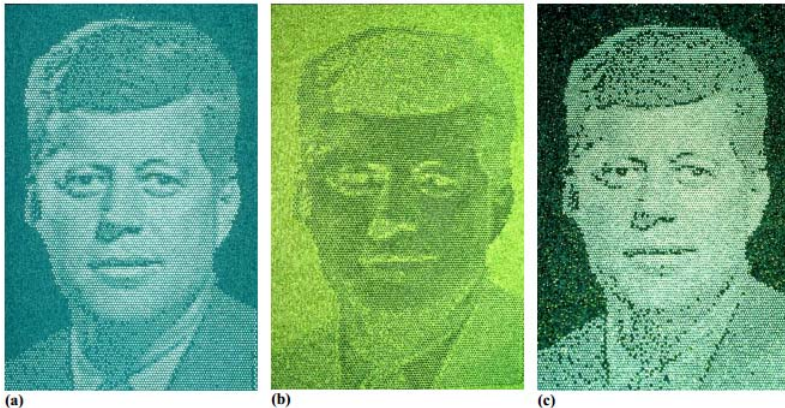


Fig. 11. Portret perforat laser într-un substrat imprimat cu cerneală optică variabilă: (a) imagine pozitivă în lumină transmisă, (b) imagine negativă în reflexie iridescentă și (c) imagine pozitivă în reflexie difuză [8]

Acest dispozitiv constă într-un portret perforat prin substratul documentului (de exemplu, plastic, hârtie), rezultând o fotografie în umbră, suplimentară portretului comun. Modularea imaginii este realizată fie prin modulația frecvenței, fie prin modulația dimensiunii de perforare, fie o combinație între cele două. În funcție de metoda de producție, observată în reflexie difuză, imaginea perforată poate fi invizibilă sau vizibilă ca o imagine negativă maronie.

3.3. Microimagini de ultra înaltă rezoluție

Una dintre cele mai importante descoperiri din domeniul dispozitivelor optice de securitate precum OVD, o reprezintă mărirea rezoluției microimaginilor (până la 24.000 dpi sau aproximativ un micron). Riscul de contrafacere a fost redus considerabil de progresele recente din industria microimaginilor incorporate în documentele de identitate. Imaginile difractive ascunse oferă caracteristici de securitate excelente cu condiția iluminării cu un laser de intensitate scăzută.



Fig. 12. Microimagini ce conțin modele difractive ascunse [16]

4. Concluzii

Valoarea elementelor de securitate prezentate se bazează pe pragul tehnologic pe care îl ridică împotriva contrafacerii și falsificării, și a factorilor umani implicați în inspectarea lor. Nano-tehnologia se ridică de multe ori peste capacitatea organizațiilor criminale. Sinergia schimburilor de culori, a imaginilor și informațiilor personale variabile bine definite, reprezintă viitorul în materie de dispozitive optic variabile, și bineînțeles a documentelor securizate.

Mulțumiri. Cercetare finanțată prin proiectul *Promovarea cercetării științifice din domeniul criminalisticii în activitatea judiciară*, cod contract: POSDRU/86/1.2/S/62307, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Bibliografie

- [1] D. Gabor, *A new microscopic principle*, **Nature**, **161**, 1948, p. 777-778.
- [2] D. Gabor, *Microscopy by reconstructed wave-fronts*, **Proc. Roy. Soc. A** (London), **197**, 1949, p. 454-487.
- [3] N. Leith Emmeth, U. Juris, *Wavefront reconstruction with diffused illumination and three-dimensional objects*, **J.Opt. Soc. Am.**, **54**(11), 1964, p.1295-1301.
- [4] Yu.N. Denisyuk, *On the reproduction of the optical properties of an object by the wavefield of its scattered radiation*, **Opt. Spectr.**, **15**, 1963, p. 279-284.
- [5] F. Lazaroiu, A. Fotea, *Holografia. Principiul holografiei și aplicații ale holografiei*, **Revista Virtuala Info MateTehnic**, **3**, 1-3, 2013, <http://www.infomate.ro/revista/imt789125.pdf>
- [6] R.L. van Renesse (editor), **Iridescent optically variable devices, a survey. Optical Document Security**, Artech House, London, New York, 1998.
- [7] W. Fumy, M. Paeschke, **Handbook of eID Security: Concepts, Practical Experiences, Technologies**, Ed. Publicis, 2011, p.199.
- [8] R.L. van Renesse, *Synergistic combination of document security techniques*, **Conference on Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques III - SPIE**, San Jose, California, 27 – 28 January 2000, Vol. 3314, pp. 126 – 138.
- [9] * * *, **Holograms and other microstructures as security features**, VanRenesse Consulting, The Hague, The Netherlands, 2002. www.vanrenesse-consulting.com/dbfile.php?file=content/attachment/10/Review%20of%20Holograms
- [10] * * *, **EBA stellt Szenarien für Stresstest von EU-Banken vor**, www.bundesbank.de
- [11] M.T. Gale, **Zero-order grating microstructures, Optical Document Security**, 2nd ed., Chapter 12, Publ. Artech House, London-New York, 1998,
- [12] * * *, *New Security Features for New Security Challenges*, ICAO MRTD Regional Seminar Uruguay July 7-8, 2010, <http://www.icao.int/Security/mrtd/MRTD2/ICAOLACAC%20Regional%20Seminar/Hologram.pdf>
- [13] J.D. Brongers, *Search for effective document security by 'inventioneering'*, **Proc. Conference on Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques II - SPIE**, vol. 3314, San José, Ca., 29-30 January, 1998, p. 29-38.

- [14] J.D. Brongers, *Method for applying a security code and article, such as a cheque, guarantee card, credit card, identity card or component of a motor or machine*, **Patent EP0868314 B 1**, filed 9 December 1996, published 4 August 1999 (ING Groep N.V. Amsterdam).
- [15] W. Hospel, *Application of laser technology to introduce security features on security documents in order to reduce counterfeiting*, **Proceedings Conference on Optical Security and Counterfeit Deterrence Techniques II - SPIE**, vol. 3314, San José, Ca., 29-30 January, 1998, p. 254- 259.
- [16] R. Smith, **Innovations in Optically Variable Devices. Ensuring document security at every level of authentication** (accesed: 12.04.2014)
http://www.hidglobal.com/sites/hidglobal.com/files/resource_files/kesing_innovations_in_ovds.pdf

CONSERVAREA PARTICIPATIVĂ ȘI VOLUNTARIATUL CULTURAL

Petronela SPIRIDON, Ion SANDU

*Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași,
Platforma Interdisciplinară de Cercetare și Învățământ ARHEOINVEST
Laboratorul de Investigare Științifică și Conservare a Bunurilor de Patrimoniu Cultural*

e-mail: ion.sandu@uaic.ro

Abstract: *Stadiul actual al stării de conservare a multor monumente foarte vechi este determinat de agresivitatea mediului, care este în creștere, dar și de activitatea umană, de atitudinea membrilor comunității față de bunurile de patrimoniu cultural și de implicarea sau neimplicarea instituțiilor din zonă. Lucrarea de față are drept scop prezentarea voluntariatului cultural ca posibilă resursă importantă în managementul procesului de conservare științifică integrată și exploatarea câtorva aspecte ale conceptelor de conservare participativă și colaborativă asumate de conservarea științifică integrată a patrimoniului cultural. În mod secundar, sunt studiate modalități prin care membrii comunității (persoane fizice și juridice) pot fi stimulați pentru a deveni voluntari activi, respectiv colaboratori și promotori în procesul de valorificare a bunurilor de patrimoniu cultural. În acest sens lucrarea de față abordează politicile actuale naționale și internaționale, prin punerea accentului asupra accesului publicului la obiectivele de patrimoniu.*

Cuvinte cheie: știința conservării, politici naționale și internaționale, deteriorare conștientă, implicare.

1. Introducere

Termenul generic de conservare, include în mod distinct activitățile de investigare/cercetare, preservare și restaurare ce au în atenție păstrarea nealterată a aspectului bunurilor de patrimoniu cultural și natural (și a mesajelor pe care le transmit) și valorificarea continuă a acestora [1]. Printre acestea un loc semnificativ îl ocupă [2] dezvoltarea infrastructurii și a parteneriatelor cu instituții, ateliere și laboratoare pe teme noi de cercetare și respectiv, formarea unor rețele de astfel de centre, cu susținerea unor structuri manageriale ce implică și promovează activitatea de voluntariat cultural.

Știința Conservării cuprinde un sistem de măsuri [3] ce are în atenție protecția și valorificarea continuă a bunurilor de patrimoniu cultural și natural în mod integrat, la nivel de micro și macrosistem. În acest sens, se urmărește elaborarea și utilizarea unor norme unanim acceptate prin care conservarea integrată să devină stimulativă pentru toți reprezentanții

societății, atât din ambital public, cât și din cel privat. În această direcție se impune și un control riguros al influenței tuturor activităților domestice și industriale din același areal, cu înlăturarea totală a surselor de poluare, dezvoltarea dirijată a infrastructurii edilitare, reglementarea circulației și transporturilor, delimitarea zonelor de protecție și elaborarea statutului/funcțiilor acestora, creșterea nivelului de educație culturală și ecologică etc. [1].

La toate acestea se mai adaugă și ideea unanim acceptată în prezent că viitorul patrimoniului cultural poate fi asigurat numai prin implicarea voluntară și activă a membrilor comunității, patrimoniul constituind și un ingredient vital al dezvoltării locale durabile.

2. Politici de management cultural

Rolul comunității în procesul de management al patrimoniului cultural a fost punctat în World Heritage Convention din 1972, care promova o politică generală prin care patrimoniul cultural și natural urmărește să ofere o funcție importantă în viața comunității. Acest rol a fost recunoscut și în alte carte și evenimente internaționale ulterioare precum: Lausanne Charter (1990) [4] prin care se încuraja implicarea comunității locale în procesul de dezvoltare culturală, Budapest Declaration (2002) [5] care pune accent mai mare pe implicarea activă a comunităților locale, la toate nivelurile, în conservarea și managementul bunurilor Patrimoniului Mondial, Intangible Heritage Convention (2003) [6], care solicita de asemenea participarea comunității în procesul de conservare, Faro Convention (2005) [7] care viza o mai mare sinergie între reprezentanții publici ai managementului patrimoniului, Cultural Heritage Forum (2005) [8], organizat de Europa Nostra, în colaborare cu CESE, la Bruxelles, în cadrul căruia s-a insistat pe implicarea activă a instituțiilor și cetățenilor în conservarea patrimoniului cultural și conștientizarea chiar a beneficiilor personale care pot rezulta prin această atitudine [9].

Incepând cu anii 1990, Comitetul Patrimoniului Mondial a încurajat puternic implicarea comunității în conservarea și managementul bunurilor de patrimoniu cultural și natural, însă în contextul actual al societății comunitățile sunt, uneori, în conflict, iar soluționarea unor astfel de situații necesită respect, consens și negociere așa cum este indicat în Nara Document (1994) [10], Burra Charter (1999) [11] și UNESCO Recommendation on Historic Urban Landscapes (2011) [12]. În acest context relația dintre patrimoniul cultural și implicarea voluntară atât a instituțiilor, cât și a cetățenilor obișnuiți are în atenție o serie de aspecte complexe și impune o analiză obiectivă pentru a putea stimula pasiunea și

interesul membrilor comunităților care doresc să se implice și să promoveze contactul publicului cu cultura.

Politicile actuale privind Știința Conservării aduc în prim plan faptul că participarea activă a cetățenilor, respectiv voluntariatul cultural trebuie să fie integrate politici de conservare a patrimoniului cultural, această implicare fiind esențială mai ales când este vorba de patrimoniul unei populații autohtone [13]. În același timp, activitatea voluntară trebuie să fie fondată pe accesul la cunoaștere, informarea publicului fiind un element foarte important în managementul conservării integrate a bunurilor de patrimoniu [14].

Prin stabilirea unui raport interactiv cu cetățenii, prin promovarea unei înțelegeri mai profunde a tuturor activităților din domeniul Științei Conservării, prin difuzarea informațiilor obținute din activitățile de cercetare istoriografică, investigare tehnico-științifică și artistică, prezervare și restaurare, precum și cele referitoare la noile sisteme de etalare, valorificare și teaurizare și prin furnizarea de consultanță și asistență tehnică în domeniu se contribuie la respectarea drepturilor culturale europene de acces și de participare la viața culturală care sunt fundamentale în managementul patrimoniului cultural. [15]. Acestea sunt garantate, în prezent și în viitor, atât prin activitățile de conservare și prezentare/etalare desfășurate de specialiști în domeniu (conservatorul științific, restauratorul, curatorul, muzeograful etc.), cât și prin faptul că, tot mai adesea, aceștia includ în echipele de lucru artiștii și localnicii nativi ai comunităților dezvoltate în regiunile cu patrimoniu tangibil de valoare [16; 17].

3. Aspecte privind voluntariatul cultural

Rezoluția Parlamentului European din 22 aprilie 2008 privind voluntariatul precizează că această activitate se bazează pe cultura gratuității și dăruirii ce conduce la descoperirea unei noi culturi, cea a solidarității, dezvoltării sustenabile, nonviolentei, responsabilității și respectului față de semenii și reprezintă în același timp o forță care alimentează societatea civilă, întărește solidaritatea și implică participarea directă a cetățenilor în dezvoltarea locală.

Considerându-se rezoluția anterior amintită, anul 2011 a fost proclamat Anul European al Voluntariatului și a avut ca obiectiv încurajarea și susținerea, mai ales prin schimburile de experiență și de bune practici, eforturilor Comunității Europene, a Statelor membre, a autorităților locale și regionale de a crea la nivelul societății civile condiții favorabile solidarității și coeziunii sociale [18]. În acest context au fost chemați la acțiune nu doar reprezentanții administrației locale responsabili cu politicile culturale și

educaționale, dar și ceilalți formatori din structurile publice și private, asociații și ONG-uri furnizoare de servicii culturale și educaționale, profesioniști din instituțiile de cultură etc. Din inițiativele acestora, în mod particular a Cesvot - Centro Servizi Volontariato Toscana, Italia și Fondazione Promo P.A. au rezultat două documente semnificative privind voluntariatul cultural și anume, Magna Charta del volontariato per i beni culturali, respectiv Guida all'uso del volontario informato. Acestea au ca obiectiv crearea unui cadru pentru recunoașterea, programarea și organizarea activității de voluntariat în domeniul patrimoniului cultural.

În Charta Magna se conturează, în mod deosebit, faptul că voluntarii pentru cultură și operatorii muzeali reprezintă doi stâlpi puternici în valorizarea bunurilor de patrimoniu cultural. Totuși ambitul cultural este destul de solicitant pentru voluntarii din muzee (supraveghere, primire, mediere, interpretariat, asistență, informare, orientare), chiar dacă din punct de vedere educativ se apropie foarte mult de statutul de vizitator, pentru că ei ocupă o poziție intermediară de liant între personalul muzeistic și vizitatori. [19]. Plecând de la această constatare la nivel european s-a evidențiat necesitatea unui model nou de conducere orientat către un sistem de management comun, către dezvoltarea unor politici culturale inovative și către formarea unui număr tot mai mare de voluntari în muzee, în șantiere arheologice, edificii monumentale sau rezervații naturale [20].

4. Concluzii

Voluntariatul cultural conturează un segment important din managementul patrimoniului cultural și reprezintă în același timp un instrument eficient atât pentru o conștientizare mai bună a moștenirii naționale cât și pentru generarea unui sprijin celor care lucrează deja în conservarea și promovarea bunurilor culturale și a arealelor bogate în artă tradițională și cultură.

În fața schimbărilor actuale la nivel instituțional și social specialiștii din domeniul conservării bunurilor de patrimoniu, alături membrii comunității implicați activ și voluntar au sarcina de a oferi servicii tot mai complexe prin care să transmită publicului informații cât mai exacte despre trecut. Prin această abordare publicul este educat și transformat într-un actor socio-cultural activ, într-un colaborator în procesul de prezervare/restaurare al bunurilor aparținând patrimoniului cultural și natural și într-un promotor al valorilor culturale și tradiționale.

Bibliografie

- [1] I. Sandu, I.G. Sandu, A. Dima, **Restaurarea și conservarea obiectelor metalice**, Ed. Corson, Iași, 2002.
- [2] G. Perusini, **Il restauro dei dipinti e delle sculture lignee. Storia, teorie e tecniche**, Del Bianco Editore, Udine, 2004.
- [3] I. Sandu, *Aspecte interdisciplinare ale științei conservării patrimoniului cultural*, **International Workshop Cercetarea românească în context european**, Ed. Universității Alexandru Ioan Cuza, Iași, 2013.
- [4] CESE, **Comunicato stampa** N.140/2005, online: <http://www.eesc.europa.eu/?i=portal.en.press-releases.1588>.
- [5] * * *, UNESCO, **The Budapest Declaration on World Heritage**, Budapest, 2002, online at: <http://whc.unesco.org/en/decisions/1217/>
- [6] * * *, UNESCO, **The Convention for the Safeguarding of Intangible Cultural Heritage**, 2003, online at: <http://www.unesco.org/new/en/santiago/culture/intangible-heritage/convention-intangible-cultural-heritage/>
- [7] * * *, **Faro Convention**, 2005, online at: <http://conventions.coe.int/Treaty/en/Treaties/Html/199.htm>
- [8] * * *, **La magna charta del volontariato per i beni culturali. Dal progetto alla convenzione tipo**, (Edited by Francesca Velani and Claudio Rosati), Centro Servizi Volontariato Toscana, Firenze, 2012.
- [9] * * *, CESE, **Comunicato stampa** N.140/2005 online at: http://www.eesc.europa.eu/resources/docs/cp_eesc_140_2005_it.doc.
- [10] * * *, Nara Document, **Conseil International des Monuments et des Sites ICOMOS**, Nara, 1994, online at: <http://www.icomos.org/charters/nara-e.pdf>
- [11] * * *, *Burra Charter, (The Australia ICOMOS Charter for Places of Cultural Significance)*, **Conseil International des Monuments et des Sites ICOMOS**, 1999, online at: <http://www.heritage.tas.gov.au/media/pdf/The%20Burra%20Charter%201999adopted.pdf>
- [12] * * *, UNESCO, **Recommendation on Historic Urban Landscapes**, 2011, online at: <http://whc.unesco.org/en/activities/638>
- [13] P. Spiridon, *Integrated scientific conservation: public access and the role of the conservator*, **International Workshop. Scientific, technological and innovative research in current European context-Vth Edition**, Alexandru Ioan Cuza University of Iași, 2013, pp. 269 – 276.
- [14] * * *, *Charter for the protection and management of the archaeological heritage*, **Conseil International des Monuments et des Sites**

- ICOMOS, Lausanne, 1990, online at: http://www.international.icomos.org/charters/arch_e.pdf
- [15] * * *, **Patrimoniul Cultural Național – Strategia 2008-2013**, online at: www.cultura.ro/uploads/files/StrategiaPCN.pdf
- [16] J.H. Stoner, *Changing Approaches in Art Conservation: 1925 to the Present, Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, pp. 40-57.
- [17] H. Jo-Fan, *Data and interpretation: enhancing conservation of art and cultural heritage through collaboration between scientist, conservator, and art historian*, **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 2012, pp.1-6.
- [18] **Rezoluția Parlamentului European din 22 aprilie 2008 privind contribuțiile voluntariatului în coeziunea economică și socială (2007/2149 (N))**, online at: <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+TA+P6-TA-2008-0131+0+DOC+XML+V0//RO>
- [19] M. Negri, *VoCH-Volunteers for Cultural Heritage: il progetto nel contesto europeo, Il volontariato nei musei e nel settore culturale in Europa*, C. Da Milano, K. Gibbs, M. Sani, Associazione Slovena Musei, Ljubljana, 2009.
- [20] * * *, ECCO, **Professional Guidelines (II): Code of Ethics**, 2003, online at: <http://www.ecco-eu.org/about-e.c.c.o./professional-guidelines.html>

IDENTIFICAREA SPECIILOR LEMNOASE ALE ARTEFACTELOR DE LEMN PRIN MICROSCOPIE OPTICĂ

Raluca Anamaria CRISTACHE, Ion SANDU, Viorica VASILACHE

Universitatea „Al. I. Cuza” Iași, Facultatea de Geografie,
Platforma ARHEOINVEST, Blvd. Carol I 11, 700506, Iași, România
e-mail: ion.sandu@uaic.ro

Abstract: *Lucrarea de față prezintă metodologia și importanța identificării speciilor lemnoase a obiectelor arheologice din patrimoniul cultural. Pentru a deosebi speciile arborilor folosind informațiile obținute prin examenirea lor cu ochiul liber sau lupa, este nevoie de foarte multă experiență și uneori aceasta este insuficientă. Datorită asemănărilor dintre aspectul diferitelor tipuri de lemn, s-a recurs la indentificarea speciilor cu ajutorul Microscopiei Optice. Această metodă oferă informații despre celulele lemnoase, asezarea lor, tipurile de celule si canale prezente, mărimea lor, starea de conservare a țesutului, atacul fungic sau xilofagic, cât și alte informații ce pot ajuta la autentificarea și conservarea obiectului în studiu. Pentru a identifica specia lemnoasă a unui artefact cu ajutorul Microscopiei Optice este nevoie de o probă de lemn de 1cm³. Aceasta va fi pregătită în prealabil pentru a oferi elasticitate și vizibilitate, după care cu ajutorul unui microtome se vor tăia trei secțiuni din probă, pentru fiecare față: tangențială, transversală și radială. Secțiunile vor fi la rândul lor prelucrate pentru a oferi o bună vizibilitate a țesutului. Identificarea propriu-zisă se face prin analiza elementelor componente și compararea lor cu referințe din atlasele specializate.*

Cuvinte cheie: indentificarea speciei lemnoase, M.O., artefacte de lemn, microtome

1. Introducere

Identificarea speciei lemnoase a artefactelor arheologice poate aduce informații noi asupra originii obiectului sau să ofere o altă perspectivă autentificării acestuia, dealtfel fiind necesară datării dendrocronologice. Pentru aceasta este necesară analiza secțiunilor microscopice pe 3 direcții, și anume transversală, radială și tangențială. Metoda de indentificare microscopică nu poate fi aplicată în cazurile în care proba este foarte mică, ceea ce se poate întâmpla în cazul unor artefacte din patrimoniului cultural. Mai mult decât atât, probele din lemn sunt adesea prea fragile pentru a putea fi preparatele pentru microscopie, datorită unui atac biologic sau a degradării [1].

Este nevoie de o lungă perioadă de timp pentru a instrui o persoană să fie competentă în indentificarea speciei lemnoase. Mai mult, examinarea manuală a eșantionului de lemn poate fi foarte subiectivă. În prezent, blaturile de lemn sunt examinate cu ochiul liber sau, uneori, cu ajutorul unei

lupe [2]. În plus față de caracteristicile macroscopice ale lemnului, caracteristicile fizice, cum ar fi greutatea (conținut diferit de umiditate), culoarea (variațiile ei), mirosul, duritatea, textura și aspectul de suprafață sunt de asemenea luate în considerare. Pentru speciile necunoscute se folosesc chei dihotomice, unde se prezintă pas cu pas procedura de analiză cu privire la examinarea structurii lemnului [3].

2. Materiale și tehnici

Majoritatea lemnurilor sunt imposibil de diferențiat fără ajutorul unui microscop. Uneori fiind necesare mult mai multe investigații pentru a ști cu certitudine specia. Un prim lucru, deosebit de important este tipul de lemn: este de esență moale sau tare? Lemnele de esență moale sunt coniferele sau *gymnosperme*. Lemnele de esență tare sunt în cea mai mare parte foioasele, numite și *angiosperme* [4].

Lemnul este un ansamblu de țesuturi de origine secundară, formate din pereți lignificați, rezultat al funcționării spre interior a cambriului [5]. Cambriul sau zona generatoare libero-lemnoasă apare în fasciculul primar al tulpinii, între liber și lemn, fiind constituit dintr-un singur strat de celule tinere a căror singură însușire este de a se divide. Din diviziunea celulelor cambiale se diferențiază spre exterior leberul secundar, iar spre interior lemnul secundar [6]. La speciile lemnoase din zona temperată, cambiul este inactiv în perioada de iarnă, fiind reactivat sub influența hormonilor de creștere, primăvara. Această funcționare particulară a cambiului conduce la apariția unor limite structurale, deci observabile între creșterile anuale [4]. Acestea definesc inelele anuale, distinct vizibile la speciile de rășinoase și foioase cu distribuția porilor inelară și mai puțin vizibile macroscopic la foioasele cu o distribuție a porilor difuză [7]. Lemnul nou creat are rolul de a transporta seva în tot cuprinsul copacului. Când viața acestor celule se încheie, ele devin inactive și sunt transformate în duramen. Această transformare a celulelor se prezintă cel mai adesea și printr-o colorație specifică, devenind totodată mai puțin poros și mai dur. Benzile concentrice compuse din zone închise și deschise la culoare formează inelele anuale (Fig. 1.). Vârsta arborelui poate fi măsurată numărând aceste inele [8]. Aspectul inelelor anuale variază în funcție de climatul și mediul în care cresc copacii. Spre exemplu în zonele temperate inelele anuale sunt vizibil distincte, alternând nuanțele închise cu cele deschise.

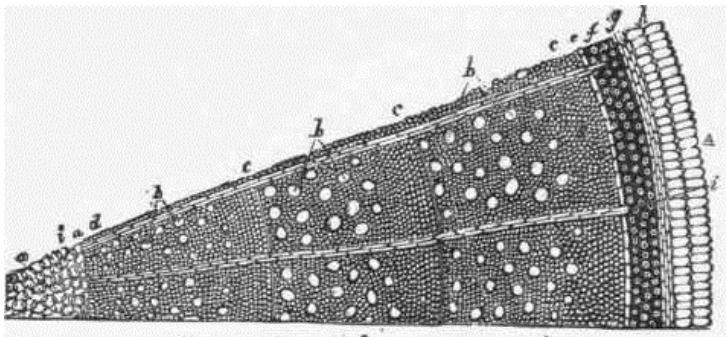


Fig.1. Structura macromoleculară a lemnului [9]

Diferențele dintre lemnul moale și cel tare se observă la nivel microscopic. Astfel coniferele prezintă o structură macroscopică a lemnului relativ simplă, uniformă, prin traheidele longitudinale, razele medulare, parenchimul longitudinal și canalele rezinifere, remarcându-se absența traheelor (vase perfecte) și a fibrelor lemnoase (Fig. 2a). Lemnul de primăvară este format din traheide cu lumenul mai mare și cu membrane mai subțiri, iar cel de toamnă din traheide cu lumen mai mic și pereți celulari îngroșați. Trecerea de la lemnul timpuriu la cel târziu se poate face progresiv (la molid) sau relativ brusc (la brad, duglas, larice).

Canale de rășină arată similar cu vasele din lemn de esență tare dar sunt adesea mult mai mici. Acestea creează rășină pentru a se apăra împotriva atacurilor insectelor [4]. Acestea se găsesc cel mai adesea găsit în inelele de creștere. Nu toate răinoasele contin canale rezinifere. Speciile care prezintă aceste canale sunt pinul, molidul, laricele, bradul. Coniferele care nu au canale rezinifere sunt cucuta, cedrul, chiparosul și tisă.

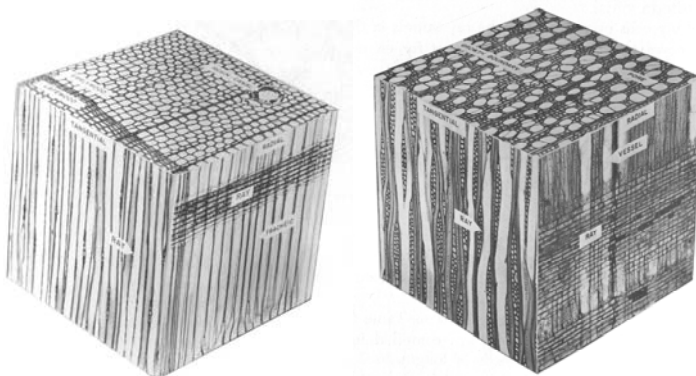


Fig. 2. Structura microscopică: a) lemnul moale, b) lemnul tare [10]

Canalele rezinifere au dimensiuni variate, arborii cu canale mari de rășină sunt în general pinii [3].

Speciile de foioase prezintă o structură microscopică a lemnului mult mai complexă, comparativ cu coniferele (Fig. 2b). Dacă la rășinoase traheidele longitudinale îndeplinesc funcție dublă (fiziologică și mecanică), în secțiune transversală, vasele apar sub formă de pori, care pot fi izolați, grupați în șiruri radiale, tangențiale sau oblice, diseminați mai mult sau mai puțin regulat pe suprafața inelului anual [11]. Dimensiunile lor pot fi constante sau descresc gradual, de la lemnul timpuriu spre cel târziu. În raport cu caracteristicile porilor, la speciile de foioase se disting următoarele tipuri de lemn [5, 12].

- Lemn cu *distributia inelară a porilor* (cu zona inițială poroasă), la care porii lemnului timpuriu au diametrul mult mai mare în raport cu lemnul târziu. La începutul sezonului de vegetație se formează una sau mai multe benzi de pori mari, urmați de pori mici, dispersați în grupe mici (la frasin), în șiruri radiale (la stejar), oblice (la castan) sau tangențial (la salcam, ulm) (Fig. 3a).

- Lemn cu *distribuția porilor difuză* la care elementele de vase au un diametru relativ constant pe întreaga întindere a inelului anual, fiind repartizați uniform în masa lemnului. Acest tip de lemn se întâlnește la mesteacăn, plop, fag, nuc, tei etc. (Fig.3b).

- Lemn cu *distribuția porilor semi-inelară* (cu zonă semiporoasă) la care vasele au relativ aceleași dimensiuni pe toată lățimea inelului anual, dar cu tendință de grupare în lemnul timpuriu sub formă de benzi inelare. Un exemplu tipic, este lemnul de cires. (Fig.3c).

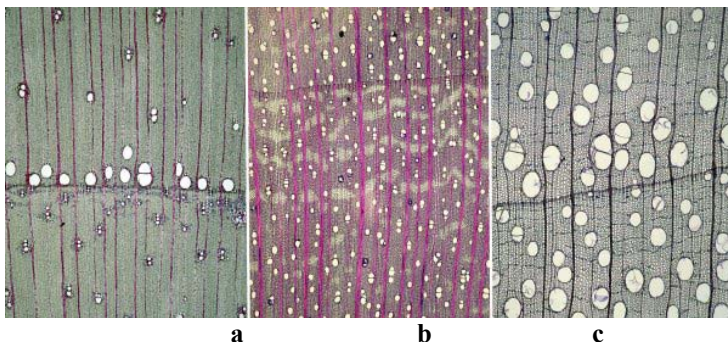


Fig.3. a) Lemn cu *distributia inelară a porilor*, b) Lemn cu *distribuția porilor difuză*, c) Lemn cu *distribuția porilor semi-inelară* [13]

În zona tropicală, multor copaci le lipsesc aceste semne biologice ceea ce face ca datarea prin dendrocronologie să nu fie posibilă. Deasemeni

inelele anuale variază și în grosime, pe măsură ce arborele îmbătrânește acestea devin mult mai dese, circumferința trunchiului crescând din ce în ce mai greu. Modelul pe care noi îl vedem pe secțiunea unui trunchi este rezultatul variației de lemn târziu și lemn timpuriu, totuși la anumiți copaci nu apar diferențe semnificative între inelele de creștere [14]. Aceste variații structurale determină caracteristicile fizice de bază ale lemnului, clasându-l în două mari categorii: lemn de esență moale și lemn tare. Specii precum bradul, molidul, pinul, reprezintă lemnul moale, acesta având densitate mică, rezistență mare și elasticitate. La capătul opus se află arborii seculari (stejarul, castanul, plopul) ai căror lemn are o rezistență deosebită, densitate mare și nu au elasticitate. Spre exemplu un lemn foarte ușor precum lemnul de balsa, are o izolație termică foarte bună. Nucul american are o rezistență foarte mare la șocuri, mahonul are o excelentă stabilitate dimensională [8].

După examinarea porilor, trebuie analizate razele. Acestea arată ca niște dungi mici, care traversează perpendicular lemnul pe fața transversală. Rolul lor în lemn este de transport de nutrienți și apă pe orizontala arborelui. Razele în cele mai multe specii sunt unice și permit ușor identificarea. Stejarul de exemplu, are raze foarte mari, vizibile cu ochiul liber. Sycamorul poate fi identificat prin numărul mare de raze. Examinarea suprafeței tangențiale și radiale a lemnului pot duce la identificarea speciei lemnului. Razele variază atât în înălțime și lățime, astfel examinarea ambelor suprafețe este un element cheie în identificarea speciilor de lemn [7]. Privind suprafața tangențială pot fi observate razele perpendiculare, putând fi măsurată grosimea lor. Unele raze sunt mai late, în timp ce altele sunt greu observabile. Razele stejarului pot avea câțica centimetri grosime (stejar alb) sau mai puțin (stejar roșu). Pe suprafața radială tăiată din proba de lemn, razele sunt de multe ori expuse. Multe specii de arbori au un număr mare de raze, formând un desen cu aspect de țesătură, o caracteristică foarte atractivă din punct de vedere grafic [4].

Parenchimul este reprezentat de celule cu pereți subțiri, care stochează nutrienții în lemn. Aceste celule sunt rare în rășinoase, dar prezente în număr mare în lemnul de esență tare. Parenchimul este de multe ori greu de observat, dar poate fi util în identificarea lemnului. Aceste celule pot fi separate în două grupe, paratraheală (pori de contact sau vase) sau apotracheal (nu sunt atașate porilor)[14].

Pentru a identifica specia lemnoasă microscopic, este nevoie de o preparare prealabilă a eșantionului în funcție de starea acestuia. Prepararea preliminară presupune tăierea probelor la o grosime de 1 cm. Tăierea trebuie făcută cu o lama ascuțită pentru a preveni ruperea și strivirea fibrelor, cubul de lemn urmând a fi prelucrat cu micotomul pentru a taia secțiuni suficiente de subțiri. Lemnul uscat, cu o duritate medie trebuie înmuiat prin imersie în

apă clocotită timp de 1-2 ore sau într-un amestec de 96%alcool, apă și glicerină în proporție de 1:1:3. Lemnul verde poate fi secționat fără a necesita înmuiere. Țesuturile moi și heterogene precum scoarța sau cambiul se impregnează cu parafină. Lemnul saturat de apă este scufundat în parafină cu concentrații succesive de 30%, 60% și 100% și lăsat în fiecare soluție 24 de ore [15].

Secționarea suprafețelor se poate face cu un microtome manual sau cu unul automat care are o acuratețe mai mare și o manevrabilitate mai bună. Pentru lemn se folosește lama wedge, foarte bine ascuțită. Lama și suprafața de tăiere trebuie să aibă un unghi de aproximativ 15° pentru lemnele de esență dură și 8° pentru cele moi. Grosimea standard a secțiunilor pentru microscopie prin transmisie este de 15μ . Secțiunile de lemn vor fi luate de pe microtome cu ajutorul unei pensule și întinse pe lamele de sticlă acoperite [16] (Fig. 4a, b, c).

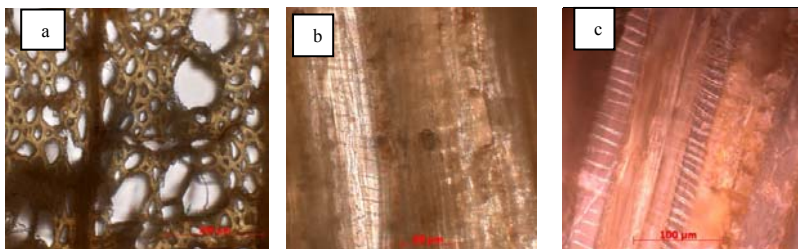


Fig. 4. Microfotografii ale lemnului de tei (secțiuni tăiate cu bisturiul): a) tangential, prin transmisie, 500X, b) transversal, prin reflexie, 400X, c) radial, prin reflexie, 500X

Pentru ca structura celulară să fie mai ușor analizabilă, secțiunile de lemn se pătează. În această procedură se folosește îndeosebi safraninul. O metodă de pătare a probelor constă în imersia secțiunilor în apă Javel pentru 15-30 minute, urmând apoi clatiri repetate cu apă distilată. Se va adăuga soluția de safranin care va fi lăsată pe probă cca. 5 minute. După clătirea cu apa, se va clăti și cu alcool 50%, apoi 96% până ce excesul de colorant a dispărut, la urmă o ultimă clătire cu alcool 100%. După ultima clătire secțiunea va fi imersată în xylol apoi va fi acoperită cu rășină sintetică care va fi uscată în cuvă la $50-60^\circ\text{C}$ pentru 24 de ore [16].

În 1998 R. Jordan, a dezvoltat un sistem de clasificare a speciilor lemnoase pe baza analizei semnalelor ultrasonice. Multe specii de lemn au diferite raspunsuri subtile datorită propriilor caracteristici structurale celulare. Astfel, unda care se propagă prin suprafața tangențială, radială și longitudinală a lemnului este utilizată pentru a identifica speciile de lemn în conformitate cu această tehnică. Apoi, rețele neuronale artificiale sunt folosite pentru a clasifica formele de undă primite. Cu toate acestea, această

cercetare poate clasificare doar patru specii diferite majore din pădurile temperate ale Statelor Unite ale Americii, anume stejar, arin, arțar și pin. Rata de precizie pentru acest sistem este de aproximativ 97%, folosind 20 de probe pentru încercări și 10 probe pentru testare [1].

În prezent există o serie largă de atlase de identificare a speciilor lemnoase atât online cât și în format printat, cu o bogată serie de fotografii de referință.

3. Concluzii

Identificarea microscopică a speciei lemnoase ale artefactelor din lemn, din patrimoniu cultural, este o necesitate, fiind o arie în continuă dezvoltare. De multe ori analiza macroscopică a lemnului unui obiect nu aduce un răspuns clar asupra speciei suportului, sau mai grav la un răspuns eronat. Datorită schimbărilor fizice și chimice pe care lemnul de suferă în timp (schimbarea culorii, uscarea și contragerea fibrelor, putrezirea, atacul biologic, arderea), analiza macroscopică devine neconcludentă. În sprijinul unei identificări corecte s-a dezvoltat aria analizei microscopice a structurii biologice ale lemnului. Prin secționarea unei probe de lemn în plan tangential, transversal și radial, și pregătirea ulterioară a probelor, identificarea speciei lemnoase se face prin compararea imaginilor rezultate cu atlasele și bazele de date corespunzătoare. Informațiile obținute la nivel microscopic despre starea de conservare a lemnului, atacurile biologice, degradarea pereților celulari, este un real ajutor în stabilirea unui plan de conservare a artefactului arheologic, sau un prim pas spre datarea și autentificarea acestuia.

Bibliografie

- [1] T.-M. Suzako, S. Junji, *Identification of wood of archeological heritages by X-ray micro-CT imaging*, **Environmental Science**, 2011, pp.120-121.
- [2] M.C. Timar., L. Gurău, M. Porojan, *Wood Species Identification, a Challenge of Scientific Conservation*, **International Journal of Conservation Science**, 3(1), 2011, pp.11-22.
- [3] Ü. Akkemik, B. Yaman, **Wood Anatomy of Eastern Mediterranean Species**, Kessel Publishing House, Remagen-Oberwinter, 2012, p. 310.
- [4] D. Jones, **Basic Guide to Identification of Hardwoods and Softwoods Using Anatomical Characteristics**, Mississippi State University Extension Service, 2010, p. 8.

- [5] V. Marocico, **Produse forestiere. Studiul lemnului**, Universitatea Ștefan cel Mare, Suceava, 1994, p.153.
- [6] I. Morariu, **Botanică generală și sistematică**, Editura Agro-Silvică, București, 1965, p. 622.
- [7] R.N. Berti, **Wood Anatomical Structure and the Recognition of Most Common Italian Species**, IVALS, Firenze, 2006.
- [8] * * *, **Encyclopedia of Science and Technology**, McGraw-Hill, vol. 19, Library of Congress Cataloging-in-Publication Data, 2002.
- [9] ***, **Structure of Wood**, http://chestofbooks.com/home-improvement/woodworking/Exercises-Wood-Working/Part-First-Structure-Of-Wood.html#.U2uP5oF_t1Z (accesat la 01.05.2014.)
- [10] * * *, **Wood Cell Classification**, http://www.afrc.uamont.edu/pattersond/Coursework/Undergrad/wood_cells.htm, (accesat la 01.05.2014).
- [11] S.W. Heller, F.H. Schweingruber, I.F. Kienast, **Wood Anatomy of Central European Species**, 2004, www.woodanatomy.ch, (accesat la 01.05.2014).
- [12] K. Marzuki, L.Y. L. Eileen, Y. Rubiyah, N. Miniappan, *Design Of An Intelligent Wood Species Recognition System*, **International Journal of Simulation, Systems, Science and Technology**, 9(3), 2008, pp. 9-19.
- [13] ***, **Hardwood/Angiosperm Wood**, (<http://steurh.home.xs4all.nl/engloof/elooft.html>) (accesat la 01.05.2014).
- [14] R.B Hoadley, *Wood as a Physical Surface for Paint Application*, **Proceedings for Painted Wood: History and Conservation**, Williamsburg, Virginia, 1994, pp 2-17.
- [15] S.A. Leavengood, **Identifying Common Northwest Wood Species: A woodworker's Guide**, Oregon State University Extension Service, Corvallis, 1998, p.16.
- [16] W. Schoch, I. Heller, F.H. Schweingruber, F. Kienast, **Wood anatomy of central European Species**, 2004, Online version: www.woodanatomy.ch

METHOD OF DIFFERENTIAL DIAGNOSIS OF CHRONIC COMPENSATED AND DECOMPENSATED TONSILLITIS IN CHILDREN BY AGE CATEGORY

Lucian DANILOV, Serghei GHINDA, Ion ABABII, Mihail MANIUC

State University of Medicine and Pharmacy "Nicolae Testemițanu", Republic of Moldova,
Pediatric ENT Clinic.

Abstract: The problem consists in the elaboration of the method of differential diagnosis of chronic compensated and decompensated tonsillitis, which include cellular and humoral sensitivity assessment. 99 healthy children of different age have been examined as well as 196 children with chronic tonsillitis. To determine the differential diagnosis level (DL) of chronic forms of compensated and decompensated tonsillitis the following formula is used: $DL = IIFA / NIAAC + IIPS / NICSAS$, where: IIFA - individual index of antibody formation to streptococcal antigens of the patient, IIPS - individual index of sensitivity to the patient's streptococcal antigens, NIAAC -index of the physiological norm of antibodies by age category, NICSAC -index of physiological norm of cell sensitivity by age category. If children aged 1-5 years, have a DL higher than 48.5, they are diagnosed with decompensated chronic tonsillitis. When the index is lower they are diagnosed with compensated chronic tonsillitis. If children aged 6-10 years have a DL higher than 46.2, they are diagnosed with decompensated chronic tonsillitis, and if the index is lower children are diagnosed with compensated chronic tonsillitis. If children aged 11 to 14 years old have a DL higher than 35.9 they are diagnosed with decompensated chronic tonsillitis, and the lower index - compensated chronic tonsillitis. Children aged 15-18 years with a DL higher than 17.2 are diagnosed with decompensated chronic tonsillitis, and the lower index is indicative of compensated chronic tonsillitis. The advantage of this method is a more precise determination of the form of chronic tonsillitis and a more correct choice of treatment strategy.

Keywords: chronic tonsillitis, streptococcal antigens, children

1. Introduction

The fight with chronic throat infection, which causes pathological local and general changes in the body is considered a priority task of medicine, as the consequences of these infections are cardiovascular, joint, kidney complications etc [1].

Thorough researches of local and general immune peculiarities in children with chronic tonsillitis are very important and are a priority in pediatric theoretical and practical otorhinolaryngology from both points of view: on the one hand, the solutions will complement the views concerning the pathogenesis of this disease and on the other hand, they would give a

new impetus to the pathogenetic therapy, also being a basis for a more correct prognosis [2].

It is known the method of diagnosis of different forms of chronic tonsillitis through spectrophotometrical measuring of the optical density of oxyhemoglobin [3].

A method closer to diagnosis of chronic tonsillitis is that based on the determination of the contents of immunoglobulins A, M, G in the blood serum of patients with chronic tonsillitis. The received results have shown that increasing levels of these immunoglobulins in the blood lead to decompensation of the inflammatory process in the tonsils [4].

The disadvantage of the spectrophotometric method of the optical density measuring of oxyhemoglobin is that this method does not reflect the general immunity state of the body and determination of the contents of immunoglobulins A, M, G in the blood serum of patients with chronic tonsillitis reflects only the nonspecific resistance of the body and not the specific immunological reactivity which has a great importance in the development of chronic tonsillitis. The non-specific indices of humoral immunity are not used depending on the age groups.

Otorhinolaryngologists show a continuous interest in immunological researches in this area. It is known that in chronic tonsillitis a wide variety of microbial antigens are localized in the focus of infection, more commonly streptococcus, toxins, enzymes, and tissue products; they being the cause of response processes to their aggressive immunization.

Chronic tonsillitis is an infectious-allergic disease, with a prolonged relapse, the process of inflammation occurring deep in the palatine tonsils. As a result, the immune defense function of this important organ is disrupted or discontinued.

In the literature there are few data about determination of the delayed hypersensitivity to pyogenic streptococcus, both in allergic patients and healthy subjects. Gurieva O.I. et al. (2008) has established the sensitivity to pyogenic streptococcus in more than 40% of examined patients, where a direct correlation of frequency of determination of the delayed hypersensitivity to pyogenic streptococcus was observed with the burdensome presence of history of allergy and acute respiratory infections [5].

Thus, the palatine tonsils become a place of constant delayed sensitivity to the antigens of streptococcus microorganisms encountered most often in the pits of the palatine tonsils.

In children the immune system develops as they grow and it is definitively completed at the age of 14 to 16 years. In the development of the child's immune system there are several critical periods that make

differences in the parameters of significantly authentic immune indices [6]. In this connection it is necessary to proceed from concrete norms of the age groups when interpreting immunological research results, and not from the average age norms.

At present the term of regional norm has been introduced and it is recommended to have "own" norm indices for each laboratory. Ceresnev V.A., in 2000, showed that the average values of the contents of immunoglobulins in various regions as Novosibirsk and ending with Belarus have a quite different range. It is desirable that researchers have standard and deviations data of the indices studied specifically in their regions [7].

Currently it is necessary to develop new methods of differential diagnosis of chronic compensated and decompensated tonsillitis, which include cellular and humoral sensitivity assessment, taking into consideration the age norms of the children examined and regional standards of children. I.B. Soldatov's classification in 1975 was used in case of chronic tonsillitis in children. In case of chronic compensated tonsillitis the (local and general) defense functions of the body are not disturbed. The inflammatory process bounds only at the level of the affected tonsil and there are no complications. Chronic decompensated tonsillitis is due to reactivity disorders of the body that lead to repeated anginas, causing the occurrence of other diseases of the body related to chronic tonsillitis - repeated angina, peritonsillar abscess, rheumatism etc.

The advantages and novelty of the method proposed by us is that the humoral and cellular immunological indices and their deviations from the norm are established depending on the patient's age. This will help us to establish more precisely the form of chronic tonsillitis in children.

The patient is determined the contents of antibodies to streptococcus (Antistreptolysine O) and sensitivity of lymphocytes to streptococcal antigens (in reaction with blast transformation of lymphocytes). The indices obtained are compared with the average indices of the age category; the deviation index is calculated afterwards the value of diagnostic level (DL) is determined.

The problem consists in the elaboration of the method of differential diagnosis of chronic compensated and decompensated tonsillitis, which include cellular and humoral sensitivity assessment.

2. Materials and methods

99 healthy children of different age have been examined as well as 196 children with chronic tonsillitis. To determine the differential diagnosis level

(DL) of chronic forms of compensated and decompensated tonsillitis the following formula is used:

$$DL = \frac{IIFA}{NIAAC} + \frac{IIPS}{NICSAC}, \text{ where:}$$

IIFA - individual index of antibody formation to streptococcal antigens of the patient, **IIPS** - individual index of sensitivity to the patient's streptococcal antigens, **NIAAC** - index of the physiological norm of antibodies by age category, **NICSAC** - index of physiological norm of cell sensitivity by age category.

IIFA - individual index of formation of antibodies to the patient's streptococcal antigen - the index of ASL-O (antibody for streptococcus) presence was assessed through the agglutination reaction using AVITEX-ASO kits manufactured by «OMEGA-diagnostics» company, in accordance with the recommendations of the company.

IIPS - individual index of cellular sensitivity to the patient's streptococcal antigen - the index of cellular sensitivity to streptococcal antigens was assessed through the reaction of blast transformation of lymphocytes with streptococcal antigens [8].

NIAAC – the specific individual index in child of presence of antibodies for streptococcus is assessed likewise the individual index of formation of antibodies to the patient's streptococcal antigens (**IIFA**), but only in a healthy child.

NICSAC – the specific individual index in child of cellular sensitivity to streptococcus is assessed likewise the individual index of sensitivity to the patient's streptococcal antigens (**IIPS**), but only in a healthy child.

Table 1. Average normal indices of cell sensitivity and formation of antibodies to streptococcal antigen depending on the age group.

Age(years)	Cellular sensitivity to streptococcal antigen (NIAAC)	Formation of antibodies to streptococcal antigen (NICSAC)
1-5	0,76	5,12
6-10	0,89	6,97
11-14	1,26	10,5
15-18	1,93	14,5

Table 2. Indices of diagnostic level in children with various forms of chronic tonsillitis of different age groups

Categories	Healthy	Chronic tonsillitis	
		compensated	decompensated
	1	2	3
All category DL	2.0±0.16● (n-99)	14.6±1.83□ (n-155)	32.2±5.71○ (n-41)
1-5 years DL	1.9±0.28● (n-22)	6.5±2.06□ (n-49)	48.5±19.08○ (n-7)
6-10 years DL	2.0±0.24● (n-28)	22.4±4.21□ (n-54)	46.2±8.66○ (n-14)
11-14 years DL	2.0±0.34● (n-15)	17.7±4.15 (n-21)	35.9±7.27○ (n-8)
15 and higher DL	2.0±0.35● (n-36)	9.0±1.20□ (n-33)	17.2±1.99○ (n-12)

Significant difference: ● – 1 and 2; ○ – 1 and 3; □ – 2 and 3

3. Results and discussion

The result consists in more accurate and rapid diagnosis assessment of chronic tonsillitis.

If children aged 1-5 years, have a DL higher than 48.5, they are diagnosed with decompensate chronic tonsillitis. When the index is lower they are diagnosed with compensated chronic tonsillitis. If children aged 6-10 years have a DL higher than 46.2, they are diagnosed with decompensate chronic tonsillitis, and if the index is lower children are diagnosed with compensated chronic tonsillitis. If children aged 11 to 14 years old have a DL higher than 35.9 they are diagnosed with decompensate chronic tonsillitis, and the lower index - compensated chronic tonsillitis. Children aged 15-18 years with a DL higher than 17.2 are diagnosed with decompensate chronic tonsillitis, and the lower index is indicative of compensated chronic tonsillitis. The advantage of this method is a more precise determination of the form of chronic tonsillitis and a more correct choice of treatment strategy.

Case 1

Child TL, aged 5 years old, had complaints of frequent colds - 5-6 times per year, dry cough in the morning. Due to this the child does not go regularly to kindergarten. The child receives antibiotic therapy 4-5 times per year. He had no angina history. The child was active, with appetite present. The tegument was clean. Palpation of the submandibular lymph nodes estimated their usual size with normal mobility. Pharyngoscopic examination revealed clean mucous membranes, I-II degree hypertrophy of the palatine tonsils. There were single caseous masses in the tonsil pits.

Hyperemia of the anterior tonsillar pillars was revealed. Nasal breathing was free, without any pathological discharge.

The patient was taken the venous blood into two test-tubes, one with heparin and another one without it. Then it was appreciated the ASL-O (IIFA) presence and cellular sensitivity index to streptococcal antigen (IIPS). IIFA was negative (0), IIPS constituted 1.6%. NIAAC is estimated in Table 1 according to the child's age - 5.12 un / ml. NICSAC is estimated in Table 1 according to the child's age - 0.76%. The figures are applied in the formula, the calculations are done and the DL size is obtained, it being equal to 2.11.

According to our calculations, the child is diagnosed with chronic compensated tonsillitis, which is confirmed by clinical and objective examination.

$$DL = \frac{\text{IIFA}}{\text{NIAAC}} + \frac{\text{IIPS}}{\text{NICSAC}} = \frac{0}{5,12} + \frac{1,6}{0,76} = 2,11$$

The patient was diagnosed with chronic compensated tonsillitis and conservative treatment was indicated (age group 1-5 years, DL - 2.11).

Case 2

Patient CN, aged 15 years old, was admitted to ENT Department of the Children's Republican Clinical Hospital "E. Cotaga" with the diagnosis: Chronic decompensated tonsillitis. Recurrence of angina from history it is known that the patient suffered from angina 4-5 times per year, within a period of 2-3 years, manifesting high fever, sore throat, fatigue, poor appetite. The child received antibiotic therapy several times. The teguments were pale and clean on examination. The submandibular lymph nodes were enlarged. There was a slight tenderness on palpation. On pharyngoscopic examination the pharyngeal mucosa was clean. There was II degree hypertrophy of the palatine tonsils; there were caseous masses in the tonsil pits. The anterior pillars were hyperemiated and the edges were edematous. It was confirmed the diagnosis of chronic decompensated tonsillitis, recurrent angina.

The patient was taken the venous blood into two tubes, one with heparin and another one without it. Then it was appreciated the ASL-O (IIFA) presence and cellular sensitivity index to streptococcal antigen (IIPS). IIFA was 300un/ml, IIPS constituted 4.8%. NIAAC is estimated in Table 1 according to the child's age - 14.5 a / ml. NICSAC is estimated in Table 1 according to the child's age - 1.93. We have applied the figures in the formula, have done the calculations and have obtained the DL size equal to 23.2.

According to our calculations, the child was diagnosed with chronic decompensated tonsillitis, which was confirmed by clinical and objective examination.

$$DL = \frac{IIFA}{NIAAC} + \frac{IIPS}{NICSAC} = \frac{300}{14,5} + \frac{4,8}{1,93} = 23,2$$

The patient was diagnosed with chronic decompensated tonsillitis and surgical treatment was indicated (age group 1-5 years, DL - 23.2). The child was performed tonsillectomy under general anesthesia. There were no postoperative complications. The patient was discharged in two days.

4. Conclusions

Thus, the study on a group of 99 healthy children of different ages and 196 children with chronic tonsillitis has allowed us to develop the method of differential diagnosis of chronic compensated and decompensated tonsillitis, which includes cellular and humoral sensitivity assessment, taking into consideration the children's age norms and proper criteria are determined for each age category. These criteria allow us to early detect patients with chronic tonsillitis with a high risk of aggravation and to timely correct the therapeutic program.

References

- [1] L. Danilov, **Amigdalita cronică la copii. Recomandări metodice**, Chișinău, 2011, pp.17-19.
- [2] I. Ababii, I. Șroitu, E. Gladun, G. Ghidirim, **Stimularea imunității locale în tratamentul procesului inflamator**, Chișinău, 2004, pp.100-101.
- [3] *Способ диагностики различных форм хронического тонзиллита* **Патент России на изобретение RU2387375** от 27 апреля 2010 года 2006.
- [4] В.А. Попа, *Диагностика хронического тонзиллита*, **Сборник научных трудов «Диагностика и лечение нарушений сенсорных систем в оториноларингологии»**, Москва, 1987. с.72-77.
- [5] О.Ю. Гурьева, О.А. Гуськова, Т.Р. Рупасова и др. *Частота выявления гиперчувствительности замедленного типа к пиогенному стрептококку*, **Вестник РГМУ**, том 61, №2, 2008, с. 280.
- [6] L. Cerempei, P. Stratulat, S. Ghinda, **Imunodeficiențele primare la**

copii. Indicații metodice pentru medici pediatri, medici de familie, medici rezidenți. Chișinău, 2013, 86 p.

- [7] В.А. Черешнев, *Диагностика хронического тонзиллита*, Известия Уральского государственного университета, 2000, p.16.
- [8] С.С. Гинда, *Модификация микрометода реакции бласт-трансформации лимфоцитов*, Лабораторное дело, № 2, 1982. с. 23-25.

CULTURAL AND ECONOMICAL EXPLOITATION OF ANCIENT GREEK AND ROMAN MONUMENTS WITH SPECIAL FOCUS IN ANCIENT NICOPOLIS

Georgios LAMPRAKOULIS

ISES Foundation, Corvinus University of Budapest, branch-campus Koszeg, Chernel utca, no.1, 9730, Koszeg, Hungary.

Email: glambrakoulis@yahoo.com

Abstract: *The core research question that underpins this study is: What actions they must take place to benefit from the various Ancient Greek and Roman monuments in disadvantaged areas in Greece and in the rest of the European region. Ancient towns in the geographical area of Greece, although are important and huge monuments of the cultural heritage of Greece have not been exploited economically or culturally from the local communities or the state. More specifically, there are many important monuments with unknown or little study until now in Europe that the states or the communities do not benefit from them culturally, were its ruins being on the fields, forgotten and abandoned and I am giving the example of Ancient Nicopolis. From this study I am going to give methods for their exploitation with a simple process of 12 different cultural events. As for the way of exploitation, some countries getting benefit from private individuals so that the new owners take over the maintenance cost which the state cannot meet. In Greece the state acts different and I am proposing a new formula so the Greek state can benefit from it and the monuments can revive again, but not only in Greece the state acts different so this study can be a prototype for the exploitation of all the Greek and Roman monuments with unknown or little study all over Europe.*

Keywords: *old monument; valorization; conservation; sustainability; Greek and Roman period*

1. Introduction

This paper presents valorization of the Greek and Roman monuments through patrimonial element and functions, and actual conservation status. Greece has an important ancient history which left its traces with the survival of numerous ancient monuments almost all over the world until today. Such ancient monument is the city of Nicopolis build in 30 BC, which is located in the west part of Greece in the region of Preveza. Nicopolis is the biggest Roman town in Greece; however, it has not been culturally exploited from the local community or the Greek state and has little study. Until now, there have been little efforts for exploiting Nicopolis. In the last decades several grants came from EU and the Greek state only for the conservation and restoration of Nicopolis. More specifically, in 2012

4.410.000, 00 euros were given from the funding program ESPA [1]. Until now, the cultural exploitation of Nicopolis includes only the theatrical and music performances which take place in the ancient Conservatory of Nicopolis. We must mention here that Nicopolis is a very important Roman monument in a disadvantaged area in Greece with a little study and exploitation until now.

The city of Nicopolis is an important part of the cultural heritage of Greece and earned its recognition with the First and Second Symposium occurred in 1984 and 2002 in Preveza, which gathered the attention of the scientific community worldwide. In 2005 a campaign started from the local community and the Greek state to help Nicopolis enter UNESCO's World heritage site list. According to UNESCO, cultural heritage is defined as a group of monuments, groups of buildings and sites which from the historical, aesthetic, ethnological or anthropological approach are of exceptional worldwide value [2]. It is argued that cultural heritage together with other forms of capital (such as social, human, economic and other) is an important asset which can be employed in order to succeed sustainable development [3]. In particular, cultural heritage if it is managed properly together with tourism, it is a key factor for development and it can improve the life of the local community [4].

We must now refer in the design and management of monuments. Although the connection between culture and sustainability is promoting from the 90s, there are not many examples of its successful integration in the touristic product in terms of sustainability. The interest for this problem is intensified in recent years as is increasing the need to manage the negative effects of the development of the prototype of mass tourism which is directed to historic urban centers of great cultural value like Venice, Rhodes and Corfu. The above necessitate the development of an urban - cultural tourism that balances between social, economic and environmental structure of cities. They highlight also the critical integration of the urban culture in city planning and also the expertise of dealing with it through the management plan [5].

The basic requirements for planning and management of monuments are summarized below: firstly, the documentation of historicity and the recording of essential data which should be saved to pass on to future generations for a sustainable urban development. Apart from the monuments, in ancient Nicopolis we can find a big history on music, sports

and theater races. Every four years in ancient Nicopolis were taking place these kinds of races that were very important for the whole Roman Empire and considered as important as the Olympic Games. Moreover, we must refer that there are numerous of monuments that can be exploited, such as the theater, the aqueduct and the big sport arena that is not exploited yet at all. Tourists and the local society are going to find very interesting the cultural events that I am proposing because the city by those events is going to be regenerated and we must refer the importance of the monument given by Octavian Augustus that was the first emperor of Rome and Nicopolis is the monument of glory and fame of his power. Also Nikopolis is going to be very interesting for the whole world because it was the biggest Roman city outside Italy with 300.000 citizens, it was an enormous town showing the wealth and power of the Romans.

Moreover, in the design of protection and management of monuments must include the necessary rescue procedures, protection, maintenance, enhancement and management as well as sustainable, the coherent development and the harmonious adaptation in contemporary life. The protection of the heritage is a common component of the policy on culture and tourism and also of the spatial policy. The protection requires specialized design, which should be linked with the wider urban and regional planning [6].

As for this, the region and local society around Nicopolis would benefit from the projects and cultural events that I am presenting below because of the important amount of tourists that are going to participate in those events. The region is going to benefit economically by tourism and probably from privates who would like to invest in the area with constructions such as hotels and also being sponsors for the events. The scope of this study is that the underdeveloped region of Preveza and the local society would benefit economically by the tourism and the advertisement of Nicopolis is going to help the local society to construct better systems of accepting, welcoming and hosting tourists. Also this study is going to help to the rise of the economy of disadvantaged areas in Greece and in the rest of Europe where are located Ancients Greek and Roman monuments. Moreover, the local people would be enthusiastic with the cultural events because the revival of example of the sport events and more specifically of the Marathon is a reminder of the history and heritage of Greece. Also the local politics and businesses would like to be involved

because of the heavy fame that this historical monument has and also they are going to be advertised and become known by their contribution with funds or ideas and involving with it.

2. Discussions

Formula and Cultural Events for the economic and cultural exploitation of the monuments

In this study I am proposing twelve cultural events for the exploitation of Nicopolis which can be also used as a prototype for the exploitation of all the Ancient Greek and Roman monuments. Some of these events are: the “Aktia Competition” (athletic, poetic, musical and racing competitions) which will run every year on the 2nd of September as it did in the city of Nicopolis and a “Marathon” following a route passing all the historical places of the region of Preveza ending at Nicopolis. As mentioned above, current funds from EU and the Greek state are given only for the preservation and maintenance of the monument. The current bad financial situation of Greece will make difficult the raise of funds and for this reason I intend to give a structured plan proposing public - private partnerships for delivering numerous cultural events and also for the excavations, restorations, preservations and cleanness of the archeological site in order to make Nicopolis an exciting archeological park. Such partnerships already exist in the construction of public spaces, roads and bridges etc. Every three years, a new independent public body will organize a public competition where all the interested private companies will be able to participate. This public body will be responsible for inspecting both the work of public (Ministry of Culture) and private organizations. Two private companies will be selected one for scientific research, excavations, maintenance and the other for organizing and delivering cultural events. The private companies will take a ten per cent of the profits from the cultural events. The Greek Archaeological Service is more than 170 years old and the processes taking place in Nicopolis interlace with the fixed bureaucratic work, lacking seriously in personnel and infrastructure [7]. My study will modernize the Greek system as it will overcome bureaucratic difficulties and will increase efficiency and effectiveness, save time and money.

Cultural Events

1. Aktia Competitions, including athletic, poetic, musical and racing competitions and are going to be held every 2nd September like they used to do.
2. Marathon.
3. Representation of the Naval Battle of Actium.
4. Theatrical and musical performances from Greek and Italian artists in Octavian's theater and in the Roman conservatory of the Ancient Nikopolis.
5. Daily tours to archaeological sites and important monuments of the city, where actors will reenact the daily life of the citizens of Nikopolis.
6. Creation of a Municipal Nonprofit Philosophy - music and sculpture faculty of Lucius Flavius Arrianus that are going to be studied the previous mentioned courses.
7. Creation of spaces where tourists may taste ancient recipes and also try archaic style clothes and participate with the actors in various representation or simply walk to town and live some archaic moments.
8. Voluntary work from tourists for reconstructing monuments with empirical and scientific assistance.
9. Open theatre workshops
10. Different seminars that will take place in the space of the museum. Some of the seminars could be: Lectures on Art and Culture, seminars on "Philosophy, methodology and technical interventions for the protection of architectural heritage", dialogue-lectures for Greek and Roman culture.
11. Center of international philosophical and historical Conferences Aimed to highlight solutions for different problems of archaeological sites and museums all over the world.
12. Educational programs:
 - i) participation in an excavation
 - ii) possible contact of students with the ancient theatre & drama
 - iii) identification of ancient theatre inscriptions

Management of archeological sites in Greece and methods that are going to be used to understand management problems

The term management of archaeological sites developed in Greece over the last thirty years and was originally associated with the restoration and the major restoration projects in the archaeological site of the Acropolis. After a brief period of cautious response from the part of representatives for the protection of monuments, because of the identification of the word "management of monuments" with the "financial management", the term gradually regained the former, broader sense of the word in relation with the archaeological sites and monuments: "I manage" means I pass something from my hands, I know it and am doing it, or ultimately I transmit and discard it. It is realized, that the management of monuments and archaeological sites is our overall relationship with them and includes all the operations and activities associated with them. It is the estimation for them, the search for knowledge, understanding and interpretation, the evaluation and determination of their treatment, the process of protecting and maintaining them to be delivered by the possible without damage to the future generations, the rehabilitation actions, the dissemination of their cultural content to the general public, but also the response of the latter, their use or not for modern activities and in general all the methods selected to showcase their values [8].

Nowadays, the main reason for creating and the prerequisite of existence of social organizations, businesses and cultural organizations is the efficient use of the available resources to achieve objectives relating to human needs. The effective utilization of tangible and intangible resources cannot be achieved without an efficient organization and administration or management, as it has been established the term in Greece. The management consists of the functions of Planning, Organizing, Leading and Controlling. The set-up of these functions is necessary to achieve objectives through the effective use of the available resources. Using methods and tools in the modern management of business, an interdisciplinary team has the opportunity to develop a comprehensive management plan, for each archaeological site separately and then to gradually in its implementation [9].

Very briefly and almost schematically the management plan is organized in the following areas: Firstly, understanding of the archaeological site. This includes the documentation, the historical and

archaeological data, the excavation history, the history of conservation and restoration interventions, the monumental values, the correlation with archaeological sites and monuments in the area, and the presentation of the current state of the site. Secondly, the evaluation of the site. It includes data evaluation and recording of strengths and weaknesses. With the help of a tool from management of business, called SWOT ANALYSIS, are recorded and evaluated the possibilities that the archeological site has and are searched out the new opportunities and prospects that can develop within the contemporary social, cultural and economic environment. Thirdly, the formulation of a strategic plan. This is the most critical feature of management. Within this plan it is set a clear and unambiguous mission, ie the ideal situation in which we want to reach the archaeological site and also the interdependent objectives that will contribute to the completion of the mission. Then, the actions are planned and the actions for their accomplishment: Their first objective is the protection of the site that will ensure its viability. The next goal is the promotion, which will connect the archaeological site with the final and main recipient of its cultural content which is the public. Directly connected with the promotion is the third objective related to participation and awareness of the public. Over this objective it is planned the Communication Policy, ie the means of communication that will promote the monuments, attract different audiences and develop a lasting relationship [10].

On the other hand now, to understand management problems and to carry out the proposed formula and cultural events without any difficulties/problems must be employed both the qualitative and quantitative methods. This includes a qualitative approach of gathering data with the analysis of the official data on excavations as well as hold face to face interviews with the archeologists working in the archeological site of Nicopolis. This approach will continue by visiting various institutes, the Ministry of Culture, non-governmental organizations, cultural societies and the municipality of Preveza gathering information about the current policies in Greece. In order to explore my core research question I am going to make a quantitative research using questionnaires. My focus group will be visitors of the monument examining their opinion and knowledge of the monument, their visit experience and what it should change. Also I am going to use the “participant - as - observer” observation technique in order to record the reactions of tourists while they visit Nicopolis [11]. This will contribute to

understand problems regarding the management of cultural heritage in Greece and how it can be improved.

Tourism/Economy

Today, in the context of the rapidly changing of the contemporary reality and the growing of the global economic recession, phenomena such as globalization of markets and production methods impose upheavals to the political governance and to business practices. They require new structures and new organizational conditions, while it is increasing the awareness that the cultural heritage is a key resource of the urban ecosystem which should be strictly protected in order to be safeguarded the quality of life of the citizens, the quality of the tourism experience and the future of the historic cities. So the concept of the sustainable tourism development gradually accomplishing through policies, as embodied by the need to protect cultural heritage in its tangible and intangible basis of the development of a site, which contributes to its economic growth [12].

In particular, the new policy of the European Union seeks to promote a dynamic strategy to enhance the competitiveness, sustainability and the projection of the European tourism. The current challenges that the European tourism facing, primarily the economic recession and secondly the increasing emergence of new competing destinations, making urgent the need that the policy is translated directly into action. The Commission's response to these threats rightly regards, in the diversification of touristic products through the use of the European cultural heritage as a whole. However, to be achieved the objective of the developing forms of tourism such as tourism which is based on cultural heritage should be specific guidelines on priorities tailored to the economic, social and spatial specificities of each region to be clearly defined the spatial and temporal framework that can be developed in a sustainable way the tourism. The European Economic and Social Commission states in its opinion that "in tourism is no single solution for all the cases and recognizes that each destination has different needs and attracts different specialized markets. Therefore, the policy framework for tourism must take into account the different needs of the remote, continental, coastal, rural, islands, rough areas, etc. [13].

The example of Corfu, Specific elements for pompey monument and comparison with Nicopolis

Now we must refer in the example of the city of Corfu. Its aim is to be linked the cultural heritage with an interesting example of design, through the presentation of the management plan of the old town of Corfu. The choice of the old town of Corfu lies in the following reasons: Firstly, the town of Corfu chooses to associate its tourism image with a predominantly traditional element of cultural heritage, the historic city. Secondly, the pressures which are recorded in the cultural heritage of the city, due to the unregulated growth of mass tourism, they are pushing the design through a model of sustainable tourism development. Finally, due to the fact that the town of Corfu has a full management plan of the old city, the few examples in Greece of integrated management plan for inclusion in UNESCO world heritage list. More specifically, the "Old Town of Corfu" has been listed in UNESCO World Heritage list in 2007 and today represents a unique set of cultural, aesthetic value and historical importance. This set was developed over time by the characteristics of the two worlds of the Mediterranean (East and West), it is also gathering some significance to the structure and form of the city, the social and the spiritual life while kept alive and unchanged significantly to today forming the current image. Two elements make up the protected monument area of 70 hectares: the Fortifications and the residential total [14].

The necessity of a coordinated plan for managing a complex organization such as a vibrant historical city recognized internationally in recent years. The role of a historical city, according to the Management plan is twofold: Firstly is presented as an "open" museum with a large number of heritage that must be preserved and display and secondly is a living organism with needs of development and modernization [15].

As regard on this, ancient Nikopolis would become a living organism and not just a place for profitable events for tourists because I am also proposing the foundation of a Municipal Nonprofit Philosophy - music and sculpture faculty of Lucius Flavius Arrianus that are going to be studied philosophy, poetry, music and theater. It is also going to host International philosophical and historical Conferences aimed to highlight solutions for different problems of archaeological sites and museums all over the world. So Nikopolis is going to be a center of solutions and become a living

organism with needs of development and modernization by its own events/mechanisms that I refer before.

As for Pompeii, this abandoned monument with the huge traffic collapses due to the lack of funding for a full restoration and maintenance of the Roman city. The government is not interested with the monument and the Minister of Culture did not shown the requisite interest in the protection of the archaeological treasures of the country and finally resigned. Because the problem is financial, the European Union undertook to solve it and allocated 145 million dollars for the restoration and conservation of the entire city. The monuments were declared hazardous by 2008, when the UNESCO declared Pompeii to "emergency" [16].

A similar case is taking place in Nicopolis, were the ruins being abandoned and many important parts are being robbed because the funds being given from the EU to the Greek state are not passing to the «correct hands» so only a small amount of funds reaches for the restoration and maintenance of the monument. Nicopolis every day is collapsing and some parts of the monument are in a very dangerous position and from this study I hope I can waken up the local politics and municipality to cope with the problems that this gigantic monument face and put it in a better position than it is nowadays.

3. Conclusions

Finalizing, I need to mention that I have a genuine interest in cultural management and my academic background is giving me the scholarly competence to fulfill this study. My passion for Ancient Nicopolis came from the fact that I grew up in the local community and that made me emotionally connected with the monument. I believe that with the help of the formula and the cultural events that are proposed the exploitation of the monument of Ancient Nicopolis will have cultural and economic benefits and will assist the economic development of the underdeveloped region of Preveza and of all the underdeveloped and disadvantaged areas in Greece. Also, this study can be a prototype for the exploitation of all the Roman and Greek towns all over Europe. I hope this study would help Ancient Nicopolis to transform soon in a famous archeological park because has nothing to get jealous from other important monuments.

References

- [1] ***, **Ministry of Development, Competitiveness, Infrastructure, Transport and Networks**, *Approved Projects by Category Act*, 2012, <http://www.ypoiian.gr/> (accessed on 17.02.2012).
- [2] ***, **Convention concerning the protection of the world cultural and natural heritage**, UNESCO, 1972, <http://whc.unesco.org/en/conventiontext> (accessed on 04.01.2013).
- [3] G. L. H. Svendsen, J. F. L. Sørensen, *There's more to the picture than meets the eye: measuring tangible and intangible capital in two marginal communities in rural Denmark*, **Journal of Rural Studies**, Vol. 23, 2007, pp. 453-471.
- [4] A. Pereira Roders, R. V. Oers, **World Heritage cities management, Facilities**, Vol. 29, No. 7/8, 2011, pp. 276-285.
- [5] European Travel Commission and World Tourism Organization, *City Tourism & Culture. The European Experience*, **Brussels: ETC**, February 2005.
- [6] World Economic Forum, **The Travel & Tourism Competitiveness Report 2011. Beyond the Downturn**, Geneva: World Economic Forum, 2011.
- [7] D. Eugenidou, *The archeology today. Prospects and problems. A difficult present seeking a future*, **Archaeology**, 1993, 46: 6.
- [8] G. Asworth, P. Howard, eds, **European Heritage, Planning and Management**, Exeter, Intellect., 1999.
- [9] H.F. Cleere, (ed.), **Archaeological Heritage Management in the Modern World**, Unwin Hyman, London, 1990.
- [10] M. B. Feiden, J. Jokilehto, *Management guidelines for World Cultural Heritage Sites*, **ICCROM**, Rome, 1993.
- [11] A. Bryman, **Social Research Methods** (4th edition), Oxford University Press, 2012
- [12] S. Avgerinou-Kolonia, "The role of tourism in the conservation and development of historic cities" in: P. Tsartas (eds) **Tourism Development Multidisciplinary Approaches**, Athens: EXANDAS, 2000, pp. 16-37.
- [13] European Economic and Social Committee, *Opinion of the European Economic and Social Committee on the 'Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European*

Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: *"Europe, the first tourist destination ® - a new political framework for tourism in Europe "*, **Luxembourg: EU Official Journal C 376**, 22 December 2011.

- [14] Municipality of Corfu, Technical Chamber of Greece-Corfu Section, **Management Plan 2006-2012 Old Town of Corfu**, Ministry of Culture, June 2005.
- [15] P. Chazaut, "Quels espaces, quels loisirs, quelles strategies pour le tourisme urbain d' agrement? ", **Tourisme urbain**, Cahiers Espaces, No 39, 1994
- [16] ***, **enet.gr**, *145 million dollars for the salvation of Pompeii*, <http://www.enet.gr/?i=news.el.article&id=322244> (accessed on 17.10.2013)

SISTEME DE APĂRARE ALE ORGANISMULUI ÎMPOTRIVA OTRĂVIRII CU METALE GRELE

Olga PINTILIE¹, Marius ZAHARIA², Lucia TUDORACHI², Adelina COSMA², Catalina CIOBANU², Gabi DROCHIOIU^{2,*}, Ion SANDU^{1,*}

¹ Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST, Universitatea „A.I.I. Cuza” din Iași, Bulevardul Carol I, nr.11, Iași, 700506, România

² Facultatea de Chimie, Universitatea „A.I.I. Cuza” din Iași, Bulevardul Carol I nr.11, Iași, 700506, România

Abstract: Una dintre problemele primordiale, atât pe plan național cât și internațional, este ocrotirea mediului și a sănătății omului; se impune prevenirea și monitorizarea poluanților, precum și controlul produselor alimentare cu conținut de metale grele și a produselor toxice ale transformării lor. Majoritatea metalelor cu potențial toxic prezintă toxicitate multiplă, determinând afecțiuni în majoritatea țesuturilor și organelor și interferând în numeroase procese enzimactice care asigură buna funcționare a organismului în ansamblu. Expunerea sau contaminarea omului cu metale grele se produce fie prin alimente sau băuturi cu conținut de metale grele peste limitele normale admise, fie în timpul activităților în medii toxice induse de procese industriale sau diverși factori de poluare. În timp starea fizică și natura chimică a metalelor grele sub formă microdispersă sau dizolvată din cele două sisteme care induc expunerea și contaminarea se modifică continuu, adesea concentrația lor depășește limitele admise, astfel încât unele dintre ele se acumulează selectiv în lanțul trofic, devenind periculoase.

Cuvinte cheie: metale grele, toxicitate, metabolizare, poluarea mediului

1. Introducere

Metalele grele își manifestă acțiunea nocivă atât prin formarea radicalilor liberi, prin legarea de aminoacizii din centrele catalitice, cât și prin acțiunea lor asupra conformației proteinelor cu rol enzimatic. Din cauza efectelor ecologice negative, contaminarea solului cu metale grele a devenit o preocupare continuă de mediu. Aceste elemente toxice sunt considerate poluanți ai solului din cauza efectului toxic asupra plantelor cultivate pe solurile respective, și indirect asupra animalelor și oamenilor [1]. Multe metale grele nu au niciun beneficiu cunoscut pentru fiziologia umană. Plumbul, mercurul și cadmiul constituie astfel de exemple de "metale

toxice" [2]. Cu toate acestea, alte metale sunt esențiale pentru procesele biochimice care au loc în organismul uman. De exemplu, zincul este un cofactor important pentru mai multe reacții enzimatice din organismul uman, vitamina B-12 are un atom de cobalt la baza acesteia, iar hemoglobina conține fier. De asemenea, cuprul, manganul, seleniul, cromul și molibdenul sunt metale prezente în cantități foarte mici, dar sunt importante în dieta omului. O altă categorie de metale le include pe cele folosite în scop terapeutic în medicină: aluminiu, bismut, aur, galiu, litiu, argint. Oricare dintre aceste elemente poate avea efecte dăunătoare dacă este ingerat în cantități mari, sau atunci când mecanismele obișnuite de eliminare sunt depreciate.

În acest sens, lucrarea prezintă aspecte legate de sisteme utilizate în apărarea mediului biotic împotriva intoxicării cu metale grele, induse de activități antropice și naturale.

2. Toxicitatea metalelor grele asupra organismelor

Plumbul este unul dintre cele mai răspândite elemente toxice din sol. În natură plumbul se găsește mai ales sub formă de sulfuri, dar și sub formă de carbonați, sulfați și cromați. Nivelul toxic de Pb în sol este legat de eliminarea nămolurilor de epurare de la apele reziduale municipale, miniere și a deșeurilor provenite din activități de topire a Pb, folosirea vopselelor, din industria hârtiei și celulozei, de la benzină și explozivi. Acesta își exercită efectul negativ asupra morfologiei, creșterii și proceselor fotosintetice din plante. Nivelul plumbului în apa de băut și în apele de adâncime în majoritatea țărilor europene este sub 20 μ /L. Concentrații mai mari pot fi observate în zone cu apă moale și în cazul utilizării țevelor din plumb. Apa potabilă care conține carbonați acizi de calciu și magneziu și sulfați solubilizează plumbul când este fierbinte sau când a stat în țevi mai mult timp. Fierberea apei nu va îndepărta plumbul, dar îndepărtarea apei care staționează pe țevi prin lăsarea apei să curgă câteva minute înainte de utilizare și utilizarea apei reci pentru băut reduce expunerea [3]. Plumbul inhibă activitatea enzimelor la nivel celular prin reacția cu grupările lor sulfhidril. O concentrație mare de Pb induce, de asemenea, stresul oxidativ prin creșterea producției de ROS în plante [4]. Investigațiile medicale au demonstrat că schimbările în comportamentul nou-născuților și al copiilor de vârstă mică sunt determinate de existența plumbului, dobândit în

perioada dezvoltării intrauterine și a alăptării. Pătruns în organism, plumbul este absorbit de către eritrocite, rinichi, țesuturile osos și nervos. Efectul său biochimic constă în reducerea activității eritrocitelor și creșterea cantității de plumb în sânge [5].

Este cunoscut faptul că ionii de cadmiu lipsesc din organism la naștere, dar se acumulează cu vârsta, atingând un maxim la vârsta de 20-30 ani [6]. Pătrunderea lui în organism se realizează prin hrană, apă și alte surse ale mediului ambiant, și se acumulează preponderent în rinichi și în cantități mai mici în ficat și alte organe.

Vaporii de mercur și compușii acestuia sunt, de asemenea, foarte periculoși pentru mediul viu. Mercurul provoacă atrofia celulelor nervoase ale cerebelului și a diferitelor porțiuni ale scoarței encefalului [7]. Concentrațiile ridicate de Hg^{2+} sunt puternic fitotoxice pentru celulele plantelor. Ele pot provoca leziuni vizibile și tulburări fiziologice plantelor [8]. De exemplu, Hg^{2+} se poate lega de proteinele-canal pentru apă, determinând stomatele frunzelor să se închidă și producând obstrucția fizică a debitului de apă în plante [9]. Concentrațiile mari de Hg^{2+} interferează cu activitatea mitocondrială și induc stresul oxidativ prin declanșarea formării de producerea de specii reactive ale oxigenului (ROS). Acest lucru conduce la distrugerea biomembranelor lipidice și perturbarea metabolismului celular în plante [10].

Nichelul este un metal tranzițional aflat sub formă de urme în solurile naturale. Totuși, concentrația Ni^{2+} este în creștere în anumite zone datorită unor activități umane, cum ar fi lucrările miniere, emisiile de la topitorii, arderea cărbunilor și petrolului, canalizării, îngrășămintelor și pesticidelor cu fosfat [11]. Concentrația Ni^{2+} în solul poluat poate crește de 20-30 de ori (200-26000mg/kg), peste valoarea medie (10-1000mg/kg), găsită în solurile naturale [12]. Excesul de Ni^{2+} din sol produce diferite modificări fiziologice și diverse simptome de toxicitate, precum cloroza și necroza la diferite specii de plante [13], inclusiv la orez [14]. Plantele cultivate pe soluri cu conținut ridicat de Ni^{2+} au prezentat o balanță dezechilibrată a nutrienților, ceea ce a condus la tulburări ale funcțiilor membranelor celulare. Astfel, Ni^{2+} a afectat compoziția lipidelor și activitatea adenozintrifosfatazei din membranele plasmatice după cum s-a găsit în cazul tulpinilor de *Oryza sativa* [15]. Expunerea grâului la concentrații înalte ale Ni^{2+} a determinat creșterea concentrației de dialdehidă malonică (MDA) [16]. Mai mult, Gonnelli și colaboratorii [17] au raportat o

creștere a concentrației de dialdehidă malonică în plantele sensibile la Ni^{2+} , comparativ cu cele tolerante. Astfel de modificări ar putea perturba funcționarea normală a membranelor și echilibrul ionic din citoplasmă, în special al K^+ , cel mai mobil ion prin membrana celulelor vegetale. Alte simptome observate la plantele tratate cu Ni^{2+} au fost legate de schimbările în echilibrul apei. Asimilarea puternică a Ni^{2+} a determinat o diminuare a conținutului de apă al speciilor de plante dicotiledonate și monocotiledonate. Descreșterea absorbției de apă este utilizată ca indicator al progresiei toxicității Ni^{2+} în plante [17, 18]. Nichelul produce afecțiuni ale țesutului pulmonar, cu dezvoltarea lentă a formațiunilor maligne. Cantitățile mari de nichel folosite în alimentația animalelor conduc la micșorarea conținutului de azot și la întreruperea creșterii. Investigațiile epidemiologice arată că nichelul și compușii acestuia pot provoca boli ale cavității nazale, gâtului și plămânilor. Experimentele au demonstrat că la introducerea nichelului în rinichii șobolanilor apar formațiuni maligne [18].

Cuprul și zincul sunt de importanță vitală pentru creșterea și dezvoltarea normală a omului, animalelor și plantelor. Există date experimentale care confirmă că afecțiuni ale ficatului (ciroza ficatului, cancerul primar al ficatului) conduc la schimbări foarte pronunțate ale spectrului microelementelor sângelui și în special a cuprului, zincului și plumbului [19].

Arsenul este dificil de caracterizat în particular ca un singur element deoarece chimia lui este atât de complexă și sunt mulți compuși diferiți ai arsenului. Arsenul poate fi trivalent sau pentavalent și este larg răspândit în natură. Rumegetoarele prezintă semne de toxicitate doar la expunere de 200-300mg arsen anorganic/kg rație. Porcii hrăniți cu 100mg arsen din acid arsalanic/kg rație prezintă apetit redus. Găinile ouătoare își reduc consumul de furaje cu până la 20% când sunt hrănite cu o rație care conține 44mg arsen din acid 3-nitro-4-fenilarsenic/kg rație. Greutatea oului a fost redusă când în rație a fost introdus arsenul sub formă de trioxid de arsen, 15mg/kg rație. Efectele toxice la pești după expunerea prin rație la concentrații de arsenat între 32-160mg/kg rație includ niveluri crescute ale metalotioneinelor hepatice, alterări histopatologice ale ficatului și vezicii urinare și rată redusă de creștere. Dimpotrivă, nu a fost observat nici un efect toxic la peștii expuși la concentrații de 10 ori mai mari de arsen organic [20].

3. Limitele admise

Limitele admise sunt reglementate de organismele abilitate din fiecare țară. Estimări recente ale aportului de plumb bazate pe date din diferite țări europene indică valori cuprinse între 0,001-0,008mg/kg greutate corporală/săptămână pentru adulți și până la 0,019mg/kg pentru copii. Contribuția fiecărui tip de aliment la aportul de plumb a fost calculată de autoritățile australiene. Deși aceasta pare să nu corespundă cu rația europeană, calculul arată că laptele contribuie cu 16% în rația copiilor, iar carnea cu aproximativ 5-7% din contaminarea rației adulților. Astfel, pentru aer, Environmental Protection Agency (EPA) recomandă maximum $1,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ pentru plumb și compușii săi, iar pentru apă 0,015mg Pb/L. US Food and Drug Administration (FDA) recomandă ca aditivii alimentari să nu conțină concentrații mai mari de 10ppm Pb, iar apa de băut îmbuteliată 0,005mg/L. Limita permisă de expunere profesională este de $0,05\text{mg}/\text{m}^3$ [21].

Arsenul este prezent în toate tipurile de soluri, nivelul mediu fiind de 5-6mg/kg, acesta putând însă varia considerabil. Concentrații variabile ale arsenului pot fi întâlnite în râuri, lacuri și apa de băut. Valori foarte ridicate au fost găsite în apele de adâncime cu activitate termală și cu arsen în roci. Nivelul mediu al arsenului în apele de băut și în cele de adâncime în Germania este de sub $10\mu\text{g}/\text{L}$. Concentrațiile arsenului în apele marine sunt, în general între 1 și $8\mu\text{g}/\text{L}$. Conținutul de arsen al plantelor este determinat de expunerea la arsen via sol, apă, aer, fertilizanți și alte produse chimice, originea geologică a solului și specie, partea din plantă și vârsta acesteia. Concentrațiile pot diferi, iar plantele care cresc pe terenurile bogate în arsen pot acumula concentrații mult mai mari. Majoritatea produselor vegetale conțin mai puțin de 0,3mg/kg și rareori depășesc 1 mg/kg substanță uscată, în timp ce algele marine pot avea concentrații foarte mari de arsen organic (40-50 mg/kg substanță uscată). Pe baza datelor limitate existente până în prezent, s-a estimat că procentul de arsen anorganic este de 75% în carne și produse lactate și 65% în cereale. NOAEL (No Observed Adverse Effect Level) stabilit pentru populația umană este de 0,0003mg/kg greutate corporală/zi. Doza zilnică tolerabilă săptămânal pentru arsenul anorganic stabilită este de 0,015mg/kg greutate corporală/săptămână. Studiile realizate în diferite țări europene au arătat că aportul mediu zilnic de arsen prin hrană este de aproximativ 0,065mg arsen total/zi/persoană. Aportul oral zilnic de

arsen anorganic a fost estimat între 1-20 μ g iar de arsen sub toate formele de 40 μ g [22].

În produsele și subprodusele de origine animală provenite de la animale intoxicate sau tratate cu compuși ai mercurului, reziduurile persistă mult timp, astfel că sacrificarea animalelor se recomandă să se realizeze după 9-10 luni de la remisie sau după încetarea aplicării tratamentului. În cazul intoxicațiilor, pericol pot prezenta și laptele și ouăle, acestea fiind căi de eliminare pentru mercur. Deoarece metil mercurul din pește și produse din pește reprezintă până la 85% din aportul total de mercur prin rație, pentru a asigura protecția consumatorilor au fost stabilite nivele maxime admise pentru mercur în pește [23]. Limita maximă admisă pentru mercur în peștii nerăpitori este de 0,5mg/kg, în timp ce peștii răpitori pot conține până la 1mg/kg. Limita fixată de Comisia Europeană pentru furaje este de 0,1mg/kg pentru toate animalele, cu excepția animalelor de companie, în rația cărora se tolerează până la 0,4mg/kg. Pentru apa de băut, limita maximă este de 1 μ g/L, iar pentru muncitorii expuși profesional, Occupational Safety and Health Administration (OSHA) a impus o limită de 1,2ppb mercur organic în aerul din încăpere (echivalent cu 0,01mg/m³) și 6,1ppb (0,05 mg/m³) pentru mercurul anorganic pentru a proteja muncitorul pe durata a 8 ore de muncă.

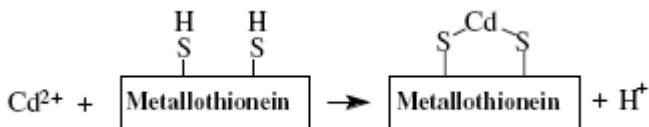
Aportul de nichel din dietă la adulții din Statele Unite ale Americii a fost estimat la 300 până la 600 μ g/zi. Într-un studiu mai recent a conținutului de nichel din mâncarea pregătită în bucătăriile universităților și ale spitalelor s-a găsit un aport de nichel a fi de 165 μ g/zi sau 65-85 μ g/1000 de calorii [24].

Faptul că fumătorii sunt în special periclitați a fost demonstrat prin nivele semnificativ de ridicate de cadmiu măsurate în sânge și fluide seminale în comparație cu valorile corespondente găsite la nefumători. O țigară conține între 0,5-2 μ g Cd, aproximativ 10% din conținut fiind inhalat atunci când este fumată. DL₅₀ după injectarea unui compus solubil al cadmiului este între 2,5-25mg/kg. DL₅₀ orală este de 10-20 de ori mai mare decât cea prin administrare parenterală. Doza letală estimată este între 350-8900 mg, corespunzătoare la doze între 20-130 mg/kg pentru un adult de 70 kg. OSHA limitează concentrația cadmiului în aerul de la locul de muncă la 100 μ g/m³ sub formă de fum sau vapori și 200 μ g/m³ sub formă de pulberi. Pentru aer se acceptă maximum 5 μ g Cd/m³. FDA limitează proporția de cadmiu din coloranții alimentari la 15ppm. Pentru apa de băut, EPA a

limitat cantitatea la 5µg/L. Conținutul maxim admis de cadmiu din furajele de origine animală sau vegetală este de 1-2mg/kg la o umiditate de 12%.

4. Sisteme de apărare ale organismului împotriva otrăvirii cu metale grele

Organismele au mecanisme naturale de apărare împotriva otrăvirii cu metale grele. Câțiva factori sunt implicați în absorbția și în concentrația fiziologică ale metalelor grele. De exemplu, nivelele înalte de calciu din apă tind să scadă biodisponibilitatea metalelor (ex: cadmiu, cupru, plumb, mercur, zinc) la pești, iar agenții chelatanți afectează absorbția acestor metale. O trăsătură importantă în metabolismul metalelor grele este rolul metalotioneinelor intracelulare, constând în două proteine asemănătoare cu masă moleculară mai mică, de aproape 6500kDa. Ca o consecință a conținutului mare de aminoacizi reprezentați de cisteină, metalotioneinele conțin un număr mare de grupări tiolice. Aceste grupări se leagă foarte puternic de metalele grele, în special de mercur, argint, zinc. Metalul cel mai investigat pentru interacția sa cu metalotioneinele este cadmiul.



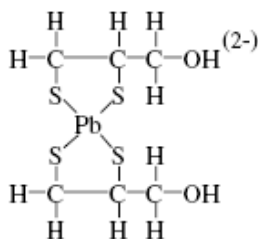
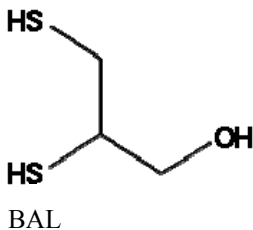
Legând metalotioneina, mobilitatea metalelor prin difuzie este mult redusă și sunt împiedicate de a se lega de enzime sau de alte proteine esențiale funcționării metabolice normale.

Metalotioneina a fost izolată practic din toate organele, incluzând ficatul, rinichiul, creierul, inima, intestinul, plămânul. Dozele neletale de cadmiu, mercur și plumb induc sinteza de metalotioneine. La animalele folosite pentru experimente, dozele neletale administrate de cadmiu, mercur și plumb, urmate de un nivel crescut de metalotioneine în corp, au permis administrarea ulterioară de doze letale de cadmiu, mercur și plumb fără a se produce moartea subiecților.

Substanțele endogene, altele în afară de metalotioneine, pot fi implicate în minimizarea efectelor pe care le au metalele grele și excrețarea lor din organism. Glutathionul prezent în ficat joacă un rol în excrețarea diferitelor metale din corp în bilă. Unele plante prezintă o toleranță

deosebită față de cadmiu și alte metale grele, acest fapt fiind datorat conținutului de peptide bogate în cisteină, cunoscute sub denumirea de fitochelatină, peptide bogate în sulf ce îndeplinesc în plante un rol asemănător metalotioneinelor din organismul uman sau animal. Plantele care rezistă la acțiunea diferitelor metale grele prin acțiunea fitochelatinei necesită o activitate cât mai ridicată a enzimelor cistein sintaze care obține aminoacidul conținând sulf și anume cisteina din hidrogen sulfurat și O-acetilserina.

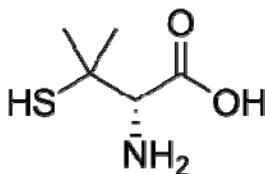
O altă metodă de a elimina metalele cu efect toxic în organism ar fi prin intermediul agenților chelatanți. Chelatarea este un proces prin care se formează un complex al ionului metalic, în care ionul metalic este asociat cu un donor de electroni cum ar fi un ligand. Ligandul poate fi monodentat, bidentat sau multidentat. Agenții chelatanți sunt în general nespecfici cu privire la afinitatea lor pentru metale. Până la un anumit moment ei vor mobiliza și vor crește excreția unei game destul de largi de metale, incluzând metalele esențiale cum ar fi cadmiul și zincul. BAL (British anti-Lewisite) sau 2,3-dimercaptopropanol a fost primul agent chelant util clinic. A fost dezvoltat în timpul celui de-al Doilea Război Mondial ca un antagonist specific pentru gazele arsenoase vezicante bazat pe observația că arsenul are o afinitate pentru compușii ce conțin grupări sulfhidril. Deși 2,3-dimercaptopropanolul va crește excreția cadmiului, va apărea concomitent o creștere a concentrației renale de cadmiu și de aceea utilizarea lui în intoxicarea cu cadmiu ar trebui evitată. Cu toate acestea, acesta poate îndepărta mercurul anorganic din rinichi, dar nu este util în tratarea intoxicării cu alchil sau fenil mercur. Dimercaptopropanolul mărește și toxicitatea seleniului și telurului și de aceea nu e indicat a fi utilizat pentru îndepărtarea acestor metale.



Legarea BAL-ului de plumb

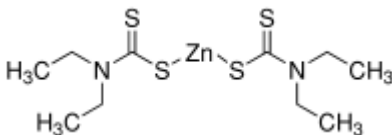
DMPS (acid 2,3-dimercapto-1-propan sulfonic) este un derivat solubil în apă a BAL-ului creat pentru a reduce toxicitatea efectele secundare neplăcute ale BAL-ului.

Penicilamina, produs hidrolitic al penicilinei, este utilizată în cazul bolii Wilson și este eficientă în îndepărtarea plumbului, mercurului și fierului. Deși poate îndepărta și alte metale esențiale cum ar fi zincul și cuprul, penicilamina poate induce o reacție sensibilă cu un spectru larg de efecte imunologice nedorite printre care și urticarie, posibilă proteinurie. Trebuie evitată la persoanele care prezintă sensibilitate la penicilină. Studii recente au arătat eficacitatea unui nou agent chelatant în tratarea bolii Wilson și anume acidul clorhidric, trietilen tetraaminoacetic, în special la acele persoane care au dezvoltat o sensibilitate la penicilamină.



Penicilamina

DDC sau dietilditiocarbamatul a fost recomandat în tratamentul otrăvirii acute cu nichel. Medicamentul poate fi administrat oral în cazul unei intoxicații scăzute și parenteral în cazul intoxicației acute sau severe.



DDC

5. Concluzii

Stresul provocat de metalele grele este o problemă majoră care afectează productivitatea agricolă vegetală și implicit sănătatea umană. Flora naturală prezintă diferențe ale toleranței la metale grele. Unele plantele cresc bine într-un sol îmbogățit în metale grele toxice în timp ce altele nu se pot dezvolta. Ionii metalici au un rol deosebit de important în sinteza și transportul enzimelor în organismele vii, precum și în cataliza

acido-bazică și în procesele redox care au loc în sistemele biologice. Astfel, metalele au capacitatea de a forma legături cu un substrat, pot stabiliza intermediari de reacție sau pot lua parte la o reacție catalizată. De exemplu, resturile de histidină au două roluri diferite în metaloenzyme: histidina poate coordina ioni metalici prin intermediul azotului imidazolic, sau după deprotonarea azotului nucleului pirolic, care poate acționa ca ligand-punte între două centre de metal.

Bibliografie

- [1] S.K. Yadav, *Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants*, **South African Journal of Botany**, **76**(2), 2010, pp. 167-79.
- [2] M. Belcastro, T. Marino, N. Russo, M. Toscano, *The role of glutathione in cadmium ion detoxification: Coordination modes and binding properties – A density functional study*, **J. Inorg. Biochem**, **103**, 2009, pp. 50 – 57.
- [3] P. Sharma, R.S. Dubey, *Lead toxicity in plants*, **Brazilian Journal of Plant Physiology**, **17**, 2005, pp. 35–52.
- [4] A.M. Reddy, S.G. Kumar, G. Jyonthsnakumari, S. Thimmanaik, C. Sudhakar, *Lead induced changes in antioxidant metabolism of horsegram (Macrotyloma uniflorum (Lam.) Verdc.) and bengalgram (Cicer arietinum L.)*, **Chemosphere**, **60**, 2005, pp. 97–104.
- [5] M-G. Lee, O.K. Chun, W.O. Song, *Determinants of the Blood Lead Level of US Women of Reproductive Age*, **J. Am. Coll. Nutr.**, **24** (1), 2005, pp. 1–9.
- [6] F.M.M. Morel, E.G. Malcom, **Metal Ions in Biological Systems**, Taylor & Francis Group, Siegel A, Siegel H, Siegel RCO Eds., pp. 196-217, 2005.
- [7] D. Hunter, D.S. Russell, *Focal cerebral and cerebellar atrophy in a human hydrophilicity/hydrophobicity of amino acid side-chains in peptides in the absence of nearest-neighbor or conformational effects*, **Biopolymers (Peptide Science)**, **84**, 2006, pp. 283 – 297.
- [8] Z.S. Zhou, S.Q. Huang, K. Guo, S.K. Mehta, P.C. Zhang, Z.M. Yang, *Metabolic adaptations to mercury-induced oxidative stress in roots of Medicago sativa L.*, **Journal of Inorganic Biochemistry**, **101**, 2007, pp. 1–9.

- [9] W.H. Zhang, S.D. Tyerman, *Inhibition of water channels by HgCl₂ in intact wheat root cells*, **Plant Physiology**, **120**, 1999, pp. 849–57.
- [10] M. Israr, S. Sahi, R. Datta, D. Sarkar, *Bioaccumulation and physiological effects of mercury in Sesbania drummonii*, **Chemosphere**, **65**, 2006, pp. 591 – 98.
- [11] E. Gimeno-Garcia, V. Andrue, R Boluda, *Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils*, **Environmental Pollution**, **92**, 1996, pp. 19–25.
- [12] A. Izosimova, *Modelling the interaction between calcium and nickel in the soil–plant system*, **FAL Agricultural Research**, **288**, 2005, p. 99.
- [13] H. Rahman, S. Sabreen, S. Alam, S. Kawai, *Effects of nickel on growth and composition of metal micronutrients in barley plants grown in nutrient solution*, **Journal of Plant Nutrition**, **28**, 2005, pp. 393–404.
- [14] S. Samantaray, G.R. Rout, P. Das, *Tolerance of rice to nickel in nutrient solution*, **Biologia Plantarum**, **40**, 1997, pp. 295–98.
- [15] R. Ros, D.T. Cooke, C. Martínez-Cortina, I. Picazo, *Nickel and cadmium-related changes in growth, plasma membrane lipid composition, ATPase hydrolytic activity and proton-pumping of rice (Oryza sativa L. cv. Bahia) shoots*, **J. Experim. Bot.**, **43**, 1992, pp. 1475–81.
- [16] T. Pandolfini, R. Gabbrielli, C. Comparini, *Nickel toxicity and peroxidase activity in seedlings of Triticum aestivum L*, **Plant Cell and Environment**, **15**, 1992, pp. 719–25.
- [17] C. Gonnelli, F. Galardi, R. Gabbrielli, *Nickel and copper tolerance in three Tuscan populations of Silene paradoxa*, **Physiologia Plantarum**, **113**, 2001, pp. 507–14.
- [18] R. Doll, L.G. Morgan, F.E. Speizer, *Cancers of the lung and nasal sinuses in nickel workers*, **Br. J. Cancer**, **24**(4), 1970, pp. 624–32.
- [19] Himes, R.A., Park, G.Y., Siluvai, G.S., Blackburn, N.J. Karlin, K.D, *Structural Studies of Copper(I) Complexes of Amyloid-β Peptide Fragments: Formation of Two-Coordinate Bis(histidine) Complexes*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **47**(47), 2008, pp. 9084 – 87.
- [20] H. Chavan, M. Oruganti, P. Krishnamurthy, *The ATP-Binding Cassette Transporter ABCB6 Is Induced by Arsenic and Protects against Arsenic Cytotoxicity*. **Toxicological Sciences**, **120**(2), 2011, pp. 519–528.

- [21] S.I. Manahan, **Toxicological Chemistry and Biochemistry**, Third edition, Lewis Publisher, Londra, 2003.
- [22] A. Manimaran, S.N. Sarkar, P. Sankar, *Repeated Preexposure or Coexposure to Arsenic differentially Alters Acetaminophen-Induced Oxidative Stress in Rat Kidney*, **Environmental Toxicology**, **26**, 2011, pp. 250-259.
- [23] J. De, A. Sarkar, N. Ramaiah, *Bioremediation of toxic substances by mercury resistant marine bacteria*, **Ecotoxicology**, **15**(4), 2006, pp. 385-389.
- [24] * * *, *Setting maximum levels of certain contaminants in foodstuffs*, **L.77, 16.03.2001**, **Official Journal of the European Communities**, EC (European Commission), No. **466**/8 March 2001.

ATACUL BIOTIC ȘI CONTROLUL BIODETERIORĂRII ȘI BIODEGRADĂRII ASUPRA PICTURILOR PE LEMN

Ioana HUȚANU, Liliana NICĂ, Ion SANDU

Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST, Universitatea Alexandru Ioan Cuza, Blvd. Carol
I, 11, 700506, Iasi, Romania

Abstract: *Pe lângă trecerea timpului, factorul antropic și condițiile de microclimat, atacul biotic are un rol esențial în obstrucționarea vizibilității mesajului pictural. În acest fel, materialele componente ale acestora, suferă deteriorări și degradări, care distrug integritatea estetică și structurală a picturilor, codificând mesajul, chiar până la distrugere totală, dacă nu se intervine la timp. Descrierea câtorva soluții de stopare a atacului biotic prin care s-a restabilit unitatea estetică-vizuală a picturii, precum și integritatea icoanei.*

Cuvinte cheie: *atac biotic, biodeteriorare, biodegradare, panou pictat*

1. Introducere

Picturile pe suport de lemn sunt supuse deteriorării și degradării datorită acțiunii factorului biotic, cu predilecție când nu sunt respectate condițiile de microclimat optim pentru lemn. Astfel, activitatea organismelor și microorganismelor transformă un material valoros într-un reziduu, în urma unor procese fizice și chimice.

Prin procesele fizice degradarea picturilor se realizează prin dezagregarea substratului de lemn cauzată de penetrarea insectelor xilofage în suportul de lemn, de crearea orificiilor și galeriilor și apariția grămăjoarelor de rumeguș, precum și de presiunea exercitată de acestea în interiorul materialelor [1].

Biodegradarea chimică transformă substratul prin reacții chimice multiple provocate de insecte xilofage, bacterii și fungi. Astfel, enzimele hidrolitice scindează materialul lemnos, utilizând enzimele extracelulare sau reacții cu schimb ionic, pentru hrana. Însă, degradarea are loc și prin procesele de eliminare a produșilor metabolici (pigmentari, substanțe complexe, acide și alcaline, resturi de țesuturi sau organisme moarte) ale acestor microorganisme. Acizii metabolici alcalini erodează panoul de lemn și elimină săruri și produși de reacție pe stratul pictural, ce distrug coeziunea materialelor. Inhibitorii enzimatici duc la apariția unor pete colorate, ce distrug integritatea estetică a picturii. Mușcăiurile se recunosc după

apariția unor pigmentări albe, maronii sau roșii pe suprafața stratului pictural, iar bacteriile fragilizează și modifică materialele [2].

2. Metode de prevenire și stopare a atacului biotic

Germenii bacterieni și sporii mucegaiurilor sunt pretutindeni în aer, deci este esențială prevenirea acțiunii distructive a acestora, prin menținerea unor parametrilor optimi pentru obiectele din lemn (temperatura: 18-20°C, UR: 50-65% și lumina: 150lx). Astfel, se vor instala ventilatoare, higrometre și dezumidificatoare și se va asigura un spațiu salubru de depozitare a picturilor, deoarece murdăria și praful sunt un mediu propice de dezvoltare a mucegaiurilor.

În cazul în care, cu toate măsurile preventive, se constată prezența atacului biologic se aplică o metodă de combatere sigură și nontoxică pentru om, mediu și obiect. Atacul biotic poate fi stopat prin diverse tratamente de dezinsecție și dezinfecție: fizice, radioactive, biologice și chimice. Pana în anii 90 atacul biotic era combătut prin biocizi dizolvați în solvenți sau gaze.

Oxidul de etilenă este un fumigant larg utilizat în muzee de peste trei decenii, având acțiune insecticidă, fungicidă și bactericidă. Este amestecat cu gaze inerte pentru a-i diminua inflamabilitatea, explozivitatea și toxicitatea. Penetrează rapid prin materiale, însă gazul este eliberat în timp, ceea ce impune aerisirea cel puțin trei zile a obiectelor tratate. Aerisirea se poate verifica cu ajutorul unor tuburi de control cu gaz care formează pete când reacționează cu oxidul de etilenă. Obiectele tratate cu biocizi precum pentaclorfenolatul de sodiu, pot fi afectate de interacțiunea acestora cu oxidul de etilenă, declanșându-se reacții exoterme. Este mutagen, posibil cancerigen.

Bromura de metil, în ciuda toxicității ridicate, este frecvent folosită pentru dezinsecția bunurilor culturale confecționate din lemn. Deoarece interacționează cu proteinele și cu unele materiale ce conțin sulf sau plumb, această substanță este contraindicată pentru dezinsecția obiectelor ce conțin componente din piele, pergament, lână, metale și culori pe bază de plumb. Trebuie aplicat doar de personal instruit, dezinsecția fiind realizată doar în camere de fumigații prevăzute cu sisteme de eliminare a reziduurilor toxice. Tratamentele se fac de persoane antrenate, în camere de fumigație dotate cu sisteme de securitate. Interacționează cu proteinele și cu orice material ce conține sulf, atacă metalele și degradează culorile pe bază de plumb [3].

Formaldehida, sub formă de aerosoli, a fost mult folosită pentru combaterea biodegradării colecțiilor de documente și carte veche, cu precauții în cazul materialelor proteice (pielea și pergamentul). În prezent utilizarea acesteia este mult restrânsă datorită toxicității ridicate.

Datorită toxicității acestor produse au fost interzise și înlocuite cu unele mai puțin dăunătoare. Există o gamă foarte mare de substanțe chimice cu proprietăți biocide utilizate în prevenirea sau combaterea biodegradării, însă toate metodele comportă riscuri, legate de efectele secundare ale substanțelor pe substratul tratat și pe operator. Eficiența tratamentului aplicat depinde de identificarea corectă a agenților patogeni, alegerea substanței pentru tratament, alegerea metodelor de tratament, în funcție de natura și amploarea atacului, tipul obiectului tratat și starea de conservare a obiectului. Selectarea biocidului trebuie să se facă în funcție de natura obiectului biodeteriorat, pentru a asigura integritatea fizico-chimică a acestuia [5].

Radiațiile ultraviolete au acțiune biocidă între 300-200nm, fiind eficientă doar la suprafață. Însă, utilizarea radiațiilor UV în stoparea biodeteriorării este limitată datorită deteriorărilor provocate de acestea asupra picturilor, materialelor celulozice și proteice.

Radiațiile γ au acțiune biocidă mai ridicată. Tratamentul efectuându-se în nișe speciale. Tratamentul duce la îndepărtarea reziduurilor dăunătoare de pe obiect, puterea mare de penetrare, nu induce fenomene de radioactivitate secundară, posibilitatea tratării unui număr mare de obiecte într-un timp scurt.

Ideea controlului dăunătorilor prin expunerea obiectelor atacate într-o atmosferă cu un conținut scăzut de oxigen a fost puțin luată în considerare până în anii '80, din cauza dificultății creării și menținerii unui astfel de microclimat. Apariția barierelor plastice și a absorbantilor de oxigen a permis implementarea acestei metode, cu avantajul major al lipsei de toxicitate. Privarea de oxigen prezintă avantajele reducerii unor fenomene de degradare precum oxidarea metalelor sau decolorarea unor pigmenți, însă există și riscul alterării unor pigmenți precum cinabru și siennele după o lună de tratament [6].

În primă fază metoda a fost aplicată în domeniul alimentar, produsele ambalate fiind însoțite de colectori de oxigen. După 1985 s-a studiat posibilitatea tratării obiectelor de patrimoniu atacate de insecte în atmosfere sărace în oxigen. După acest moment au fost inițiate o serie de studii privind variabilitatea condițiilor letale în funcție de specie, stadiu de dezvoltare, temperatură și umiditate, durată de expunere, fiind implicați cercetători din întreaga lume [7].

Crearea de medii anoxice este mai ușor realizabilă cu ajutorul azotului. Există trei metode pentru producerea de atmosfere sărace în oxigen: sistemul dinamic: concentrația în O_2 din încăntă se scade prin introducerea, în flux continuu, a unui surplus dintr-un alt gaz; dinamic – static: scăderea concentrației de O_2 prin introducerea unui alt gaz (sistemul

dinamic), după care se introduce un colector de O_2 (sistemul static), iar incinta este sigilată; static - introducerea colectoarelor de oxigen în cantitate suficientă pentru crearea atmosferei anoxice, urmată de sigilare.

Crearea și menținerea unei atmosfere depinde de calitatea anvelopelor utilizate: anvelope cu permeabilitate scăzută la oxigen, sigilate la cald; incinte mari, reutilizabile și incinte rigide – folosite în special pentru conservarea pe termen lung sau pentru expunere. Camerele de fumigare pot fi adaptate pentru tratamentele cu azot [6]. Există o serie de materiale plastice flexibile care devin etanșe la cald sub forma unui sac, purtând denumirea de „filme-barieră”. Un film-barieră foarte eficient este format dintr-un strat de aluminiu între două straturi de nylon sau polyester. Acestea însă au dezavantajul că sunt opace [8].

Colectorii de oxigen sunt alcătuiți dintr-un oxid de fier fin divizat, clorură de potasiu și un umectant, introduse într-un pachet permeabil de hârtie sau plastic. În urma reacției cu oxigenul rezultă căldură, ajungându-se la temperaturi mai mari cu cât concentrația în oxigen și temperatura de păstrare a obiectului este mai mare [9]. Consumul oxigenului de către colectori determină scăderea volumului aerului cu 20%, ceea ce poate provoca modificări dimensionale ale obiectelor. Este necesară așadar luarea în calcul a acestui volum în plus la construirea anvelopei sau aplicarea sistemului dinamic-static.

Principalele categorii de biocizi sunt produsele anorganice (compuși ai florului, fosforului și sulfului), organice de origine naturală sau de sinteză. Acestea sunt aplicate prin pulverizare, pensulare, injectare, gaze [10].

Aplicarea substanțelor lichide presupune un timp de lucru mare, imposibilitatea penetrării biocidului în profunzime sau în locuri greu accesibile, însă are avantajul accesibilității metodei pentru operatori, nefiind necesară o aparatură specială. Tratamentele gazoase sunt rapide, eficiente, dar costisitoare, fiind realizate de firme specializate, cu personal antrenat în utilizarea unei tehnologii, care trebuie să garanteze siguranța personalului și a mediului [4].

Pe piață sunt disponibile numeroase produse cu efect biocid, dar care pot avea efecte negative asupra obiectelor de patrimoniu. Produsele utilizate trebuie să îndeplinească o serie de condiții, conform normelor conservării științifice. Biocidul nu trebuie să afecteze aspectul obiectului tratat (nu trebuie să păteze, să înmoaie, să lase reziduuri) și să nu aibă efecte secundare asupra structurii lemnului prin substanțe reziduale.

Eficiența tratamentului cu un biocid lichid aplicat pe un lemn infestat depinde de grosimea lemnului, a straturilor de stucatură sau de pictură de pe acesta, de capacitatea de penetrare (influențată direct de tipul

solventului folosit, de vâscozitatea acestuia), corelată cu caracteristicile lemnului tratat (densitatea lemnului, prezența fisurilor), dar și de factorii ambientali (temperatura și umiditatea relativă a aerului).

3. Concluzii

În Norme de conservare a bunurilor care fac parte din Patrimoniul Cultural, Aurel Moldoveanu definește „conservarea bunurilor clasate ca fiind compusă din activități și procese menite să asigure condiții necesare pentru menținerea acestora într-o stare cât mai apropiată de cea inițială. În acest cadru, profilaxia proceselor de alterare, îmbătrânire, degradare, indiferent de factorii care le produc, are o importanță fundamentală” [11].

Orice intervenție efectuată asupra unui bun de patrimoniu se bazează pe respectarea unor principii, ce au drept scop evitarea alterării mesajului inițial (reversibilitatea operației, durabilitate, eficiență, stabilitatea tratamentului, lizibilitatea intervenției), îndeplinirea acestora implicând fundamentarea operațiilor pe o argumentație științifică.

Bibliografie

- [1] N. Knut, **The restoration of paintings**, Editura Kōnemann, Cologne, 1996.
- [2] A. Ioniuc, *Conservarea preventivă a patrimoniului mobil*, **Bazele muzeologiei și bazele conservării preventive a patrimoniului național cultural religios, Vol.1**, Editura Trinitas, Iași, 2005, pp. 70-163
- [3] G. Caneva, M.P. Nugari, O. Salvadori, **La Biologia Nel Restauro**, Nardini Editore, Firenze, 1994.
- [4] G.G. Beiner, T.M.A. Ogilvie, *Thermal methods of pest eradication: their effect on museum objects*, **The Conservator**, **29**(6), 2005, pp. 5-18.
- [5] I. Sandu, I.G. Sandu, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale, Nomenclatură, Tipologii și cazuistici, Vol. I**, Editura Performantica, Iași, 2005.
- [6] M. Gilberg, *Inert atmosphere fumigation of museum objects*, **Studies in Conservation**, **34**, 1989, pp. 80-84.
- [7] V. Nieves, M. Lidstrom, M. Preusser, *Microbial control by low oxygen and low relative humidity environment*, **Studies in Conservation**, **35**, 1990, pp. 222-230.

- [8] L. Speranza, M. Verdelli, N. Presenti, *Moderne tecniche nelle foderature trasparenti dei dipinti*, **Restauro Arte**, **1**, Toscana, 2008, p.137.
- [9] M. Gilberg, W.D. Grattan, *Ageless oxygen absorber: chemical and physical properties*, **Studies in Conservation**, **39**(3), 1994, p. 212
- [10] A.W. Brokerhof, *Solarisation – A cheap but effective method to disinfect museum objects*, **Preprints of the ICOM-CC, 13th Triennial Meeting**, **1**, Rio de Janeiro, 2002, pp.15-20.
- [11] A. Moldoveanu, **Norme de conservare a bunurilor care fac parte din Patrimoniul Cultural**, Ed. Museion, București, 1993.

ANALIZA COLORIMETRICA A MODIFICARILOR INDUSE DE LIPIDELE TEGUMENTARE ASUPRA STRATULUI PICTURAL

Ana-Maria BUDU¹, Irina Crina Anca SANDU², Viorica VASILACHE¹

¹ Platforma Interdisciplinara ARHEOINVEST, Univ. "Alexandru Ioan Cuza",
Blvd. Carol I, Nr. 22, 700506 Iasi, Romania

² Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de
Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal

Rezumat: Icoanele folosite în cultul creștin sunt expuse atingerilor rituale, în timp depunându-se pe suprafața lor un strat de lipide tegumentare, care modifică negativ aspectul și favorizează ancrasarea murdăriei. Acest studiu urmărește schimbările de aspect care apar la nivelul grundului, stratului de culoare, verniului sub influența lipidelor tegumentare. Analizele s-au realizat cu ajutorul spectrofotometrului Lovibond RT 300, în sistem CIE $L^*a^*b^*$ și au evidențiat modificări de luminozitate și de culoare pe axa b (albastru-galben).

Cuvinte cheie: lipide tegumentare, colorimetrie prin reflexie CIE $L^*a^*b^*$, grund, verni, abateri cromatice

1. Introducere

Icoanele sunt obiecte folosite în cultul creștin, expuse venerării credincioșilor. Sunt realizate prin grunduirea suportului lemnos cu un grund format din clei animal și carbonat de calciu sau sulfat de calciu, peste care se pictează cu culori tempera (pigment și emulsie de ou) sau culori de ulei (pigment și ulei sicativ). Opera de artă este apoi protejată printr-o peliculă de vernis, care are și rol estetic de improspătare a culorilor.

Icoanele noi sau vechi, etalate în biserici, nu sunt întotdeauna protejate cu sticlă sau plexiglas și intră în contact cu lipidele de suprafață și transpirația de pe mainile și fruntile celor care le ating. În timp se formează o peliculă care acoperă verniul sau stratul pictural, favorizând ancrasarea murdăriei. Atât grăsimile de suprafață, cât și transpirația au o compoziție complexă. Astfel, lipidele de suprafață cuprind sebumul secretat de glandele sebacee și lipidele din stratum corneum. Împreună formează la suprafața epidermei un strat lipidic cu grosime variabilă (0,5-4 μm) [1]. Sebumul, o substanță grasă de culoare galben spre maro deschis, este secretat de glande sebacee aflate în epidermă, cu excepția zonei palmare și plantare, dar el poate ajunge pe epiderma palmară prin contaminare. De asemenea, se găsește în concentrații crescute la nivelul epidermei de pe frunte. Sebumul

este format din familii de trigliceride și digliceride, acizi grași liberi (50-60%), ceruri esterificate (20-30%), scualenă (10-16%), esteri ai colesterolului (2-4%) [2,3]. Trigliceridele au în compoziție acizi grași saturați sau nesaturați, cu catenă simplă sau ramificată care poate avea până la 26 de atomi de carbon. În urma acțiunii lipazelor microbiene sau epiteliale, trigliceridele se descompun, rezultând acizi grași liberi, glicerină, mono- sau digliceride [4]. Acizi grași nesaturați, caracteristici sebumului uman, sunt acidul sapienic (16:1, Δ 6) sau acidul sebaleic (18:2, Δ 5,8) [5]. Alți acizi grași care apar în compoziția sebumului sunt acidul lauric (C12:0), palmitic (C16:0), oleic (C18:1, cis-9) [6].

Lipidele din stratum corneum (aflat la nivel palmar-plantar) înconjură corneocitele și sunt eliberate prin îndepărtarea continuă a stratului superior de celule [7]. Ele sunt formate dintr-o varietate de compuși cum ar fi ceramidele (50%), colesterolul (25%) și esteri ai colesterolului, acizi grași liberi (15%), trigliceride și scualenă [4, 8, 9]. Acizii grași liberi, dar și cei esterificați cu ceruri sau steroli au catenă lungă cu 14-24 atomi de carbon, predominând acizii saturați sau mononesaturați (C18:1). Fosfolipidele sunt în cantități reduse (cca.4%), dar și ele sunt bogate în C18:1 [9].

Rolul experimentului a fost de a urmări modificările optice produse de acest strat lipidic format pe suprafața icoanelor prin atingeri repetate.

2. Materiale și tehnici

S-au realizat 8 mostre 2x2 cm din lemn de balsă. Acestea au fost grinduite cu un grund din praf de cretă și clei de oase 8% (Fig. 1).

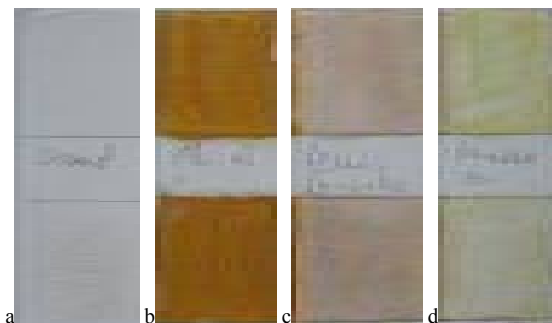


Fig. 1. Probele folosite în experiment – a) grund, b) ulei de in c) verni damar, d) emulsie de ou

După șlefuire cu șmirghel, probele au fost peliculizate astfel:

- probele 1,1' - au fost lăsate numai la nivel de grund (Fig. 1a)

- probele 2,2' - au fost acoperite cu ulei de in în amestec cu culoare de ulei (ocru) pentru a reduce absorbția uleiului de in în grund (Fig.1b)
- probele 3,3' - au fost vernisate cu vernis damar (Fig 1c)
- probele 4,4' - au fost acoperite cu emulsie de ou, obținută prin diluarea unui gălbenuș de ou cu apă (1:3) (Fig.1d).

Pentru a împiedica absorbția verniului și a uleiului de in de către stratul de grund, mostrele 2,2',3,3' au fost protejate cu shellac.

După uscarea peliculelor, pe probele 1',2',3',4' s-a aplicat grăsime umană obținută prin prelevarea de pe fruntea unui subiect cu ajutorul tamponelor de vată îmbibate cu acetonă. Acestea au fost apoi puse în acetonă, iar după îndepărtarea lor, soluția obținută s-a lăsat la evaporat. Reziduul gras a fost aplicat în strat subțire pe suprafața mostrelor.

Mostrele de referință au fost manipulate cu mănuși pentru a se evita contaminarea lor cu lipide de suprafață.

Toate mostrele au fost puse în etuvă la 105°C, timp de 20 de ore. La intervale de 4 ore s-au făcut măsurători colorimetrice, cu ajutorul spectrofotometrului Lovibond RT 300.

3. Rezultate și discuții

Analizele colorimetrice s-au făcut în sistem CIE $L^*a^*b^*$, iar variațiile de culoare ΔE s-au calculat după formula [10-19]:

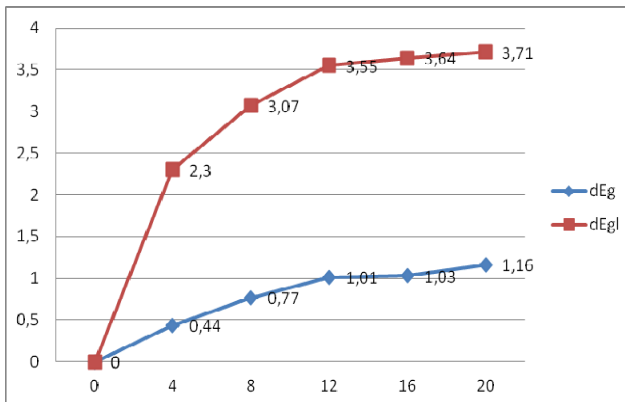
$$\Delta E = [\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2]^{1/2},$$

unde: ΔL este variația de luminositate, de pe axa $L^*(OZ)$, Δa este variația pe axa $a^*(OX)$, de la verde (-a) la roșu (+a), iar Δb este variația pe axa $b^*(OY)$, de la albastru (-b) la galben (+b).

Ele au arătat diferențele de culoare dintre probele de referință și cele peliculizate cu lipide tegumentare. Astfel, la proba 1, valorile L^* au variat de la $L_0 = 94.88$ la $L_{20} = 94.83$, iar pe axa a^* , de la +0.01 la -0.13 (o modificare spre verde). Pe axa b^* valorile au crescut de la +4.84 la +6.00. În cazul grundului cu lipide variațiile pe axa L^* au fost mici, de la 91,19 la 91.43, dar au fost mai evidente pe axa a^* , de la +0.27 la -0.10, și pe axa b^* , de la +7.98 la +11.67. Valorile ΔE (ΔE_g pentru proba 1 și ΔE_{gl} pentru proba 1'), calculate după formula de mai sus și prezentate în tabelul 1, au ajutat la realizarea graficului din figura 2, care evidențiază diferențele dintre cele două probe.

Tabelul 1. Valorile ΔE ale probelor 1 și 1'

Timp (h)	4	8	12	16	20
ΔE_g	0.44	0.77	1.01	1.03	1.16
ΔE_{gl}	2.30	3.07	3.55	3.64	3.71

**Fig. 2.** Graficul valorilor ΔE pentru probele cu grund

Proba 2, peliculizată cu ulei în amestec cu culoare (ocru), a prezentat o scădere a valorilor pe coordonata L^* , de la 71.10 la 66.15, o creștere pe axa a^* de la +15.71 la +18.13 și o scădere pe axa b^* de la +64.55 la +58.49. Proba 2' a avut valori mai mici decât proba 2 pe axa L^* (de la 69.09 la 58.89) și axa b^* (de la + 61.79 la +50.67), dar diferențele dintre măsurătorile finale și cele inițiale sunt mai mari în cazul probei 2'. Pe axa a valorile sunt asemănătoare cu cele de la proba 2 (de la +15.38 la +18.59). În tabelul 2 sunt prezentate variațiile de culoare ΔE pentru cele două probe (ΔE_u pentru proba de referință, ΔE_{ul} pentru proba cu lipide).

Tabelul 2. Valorile ΔE ale probelor 2 și 2'

Timp (h)	4	8	12	16	20
ΔE_u	6.52	7.14	7.48	7.89	8.19
ΔE_{ul}	10.49	12.62	13.77	14.85	15.42

În figura 3 se ilustrează diferențele dintre cele două probe.

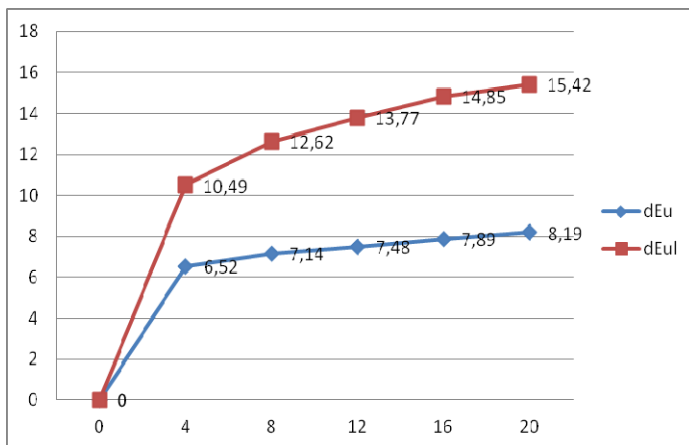


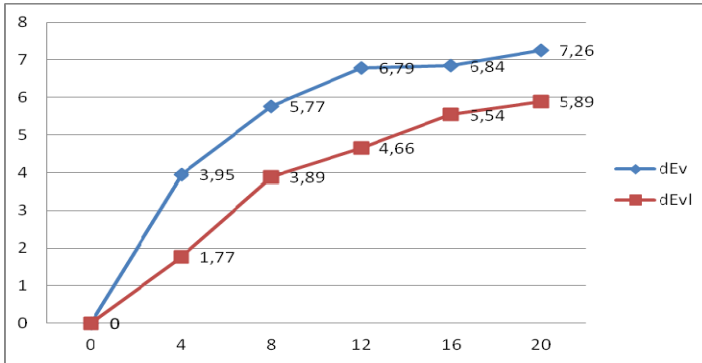
Fig. 3. Graficul valorilor ΔE pentru probele cu ulei de in

Proba 3, cu verni, nu prezintă mari modificări pe axa L^* (de la 84.44 la 84.98) și nici pe axa a^* (de la +5.31 la +4.47), ele fiind mai vizibile pe axa b^* (de la +21.07 la +28.27). La fel este și în cazul probei 3', unde variațiile sunt destul de mici pe axa L^* (de la 80.21 la 80.60) și pe axa a^* (de la +5.78 la +5.12). Diferențele sunt mai mari pe axa b^* (de la +21.71 la +27.55). Valorile ΔE sunt prezentate în tabelul 3 (ΔE_v , respectiv ΔE_{vl}).

Tabelul 3. Valorile ΔE ale probelor 3 și 3'

Timp (h)	4	8	12	16	20
ΔE_v	3.95	5.77	6.79	6.84	7.26
ΔE_{vl}	1.77	3.89	4.66	5.54	5.89

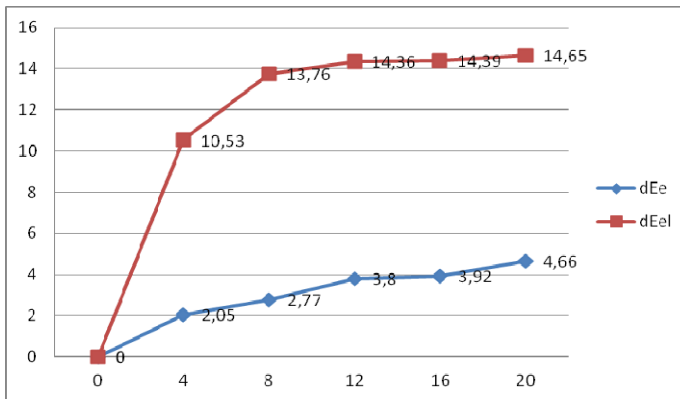
Din tabelul 3 și din figura 4 se poate observa că, spre deosebire de probele 1-1', 2-2', modificările de culoare ale probei cu lipide sunt mai mici decât cele ale probei de referință. Diferențele mai mari între cele două probe sunt pe axa b^* , unde valorile inițiale sunt asemănătoare, dar cresc mai mult în cazul probei 3, indicând o modificare spre galben a verniului, probabil o oxidare mai puternică. Probele 4-4' prezintă variații mai mici pe axa L^* și axa a^* , și mai mari pe axa b^* . Astfel, în cazul probei 4, axa L^* are modificări de la 92.7 la 90.35, axa a^* - de la -1.82 la -0.06, iar pe axa b^* - de la +23.60 la +27.23. Proba 4' are valori mai mici decât proba 4 pe coordonata de luminozitate L^* și variază de la 90.58 la 88.52. Modificările pe axa a^* sunt, de asemenea, mici: de la -0.39 la -0.11. În schimb, pe coordonata b^* valorile cresc de la +13.08 la +27.59.

Fig. 4. Graficul valorilor ΔE pentru probele cu verni

În tabelul 4 și în figura 5 se pot observa diferențe apărute între cele două probe, fiind notate cu ΔE_e pentru proba 4 și cu ΔE_{el} pentru proba 4'.

Tabelul 4. Valorile ΔE ale probelor 4 și 4'

Timp (h)	4	8	12	16	20
ΔE_e	2.05	2.77	3.80	3.92	4.66
ΔE_{el}	10.53	13.76	14.36	14.39	14.65

Fig. 5. Graficul valorilor ΔE pentru probele cu emulsie de ou

Concluzii

Prezența lipidelor tegumentare pe suprafața grundului, a verniului, a uleiului de în amestec cu culoare și a emulsiei de ou a dus la o scădere a valorilor pe coordonata de luminositate. De asemenea, variațiile de pe

coordonata b (de la albastru la galben) sunt mai mari, ceea ce arată o tendință spre îngălbenire. O viitoare analiză FTIR a probelor va ajuta la înțelegerea modificărilor care au loc la nivelul stratului pictural, sub influența lipidelor tegumentare.

Bibliografie

- [1] H.-M. Sheu, S.-C. Chao, T.-W. Wong, J.Y.-Y. Lee, J.-C. Tsai, *Human skin surface lipid film: an ultrastructural study and interaction with corneocytes and intercellular lipid lamellae of the stratum corneum*, **British Journal of Dermatology**, **140**, 1999, pp. 385–391.
- [2] E. Camera, M. Ludovici, M. Galante, J.-L. Sinagra, M. Picardo, *Comprehensive analysis of the major lipid classes in sebum by rapid resolution high-performance liquid chromatography and electrospray mass spectrometry*, **Journal of Lipid Research**, **51**, 2010, pp.3377-3388.
- [3] Z.-R. Huang, Y.-K. Lin, J.-Y. Fang, *Biological and Pharmacological Activities of Squalene and Related Compounds: Potential Uses in Cosmetic Dermatology*, **Molecules**, **14**, 2009, p. 540-554.
- [4] C. De Luca, G. Valacchi, *Surface Lipids as Multifunctional Mediators of Skin Responses to Environmental Stimuli*, **Mediators of Inflammation**, **10**, 2010, pp.1-11.
- [5] M. Picardo, M. Ottaviani, E. Camera, A. Mastrofrancesco, *Sebaceous gland lipids*, **Dermato-Endocrinology**, **1** (2), 2009, pp.68-71.
- [6] T. Nakatsuji, M.C. Kao, L. Zhang, C.C. Zouboulis, R.L. Gallo, C.-M. Huang, *Sebum Free Fatty Acids Enhance the Innate Immune Defense of Human Sebocytes by Upregulating b-Defensin-2 Expression*, **Journal of Investigative Dermatology**, **130**, 2010, pp. 985-994.
- [7] R., Michael-Jubeli, A. Tfayli, J. Bleton, A. Baillet-Guffroy, *Chemometric approach for investigating the skin surface lipids (SSLs) composition: influence of geographical localization*, **European Journal of Dermatology**, **21**, 2011, pp. 63-71.
- [8] K.R. Feingold, *The role of epidermal lipids in cutaneous permeability barrier homeostasis*, **Journal of Lipid Research**, **48**, 2007, pp. 2531-2546.
- [9] M.A. Lampe, A.L. Burlingame, J.A. Whitney, M.L. Williams, B.E. Brown, E. Roitman, P.M. Elias, *Human stratum corneum lipids: characterization and regional variations*, **Journal of Lipid Research**, **24**, 1983, pp. 120-130.
- [10] R.H. Wardman, *An update on numerical problems in colour physics*, **Rev. Prog. Coloration**, **24**, 1994, p. 55.

- [11] I. Sandu, I.C.A. Sandu, I.G. Sandu, **Colorimetry in Art**, Ed. Corson, Iasi, 2002.
- [12] J. Schanda, **Colorimetry**, Wiley-Interscience John Wiley & Sons Inc., 2007, p. 56.
- [13] I.C.A. Sandu, C. Luca, I. Sandu, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **51**, 2000, p. 532.
- [14] I. Sandu, C. Luca, I.C.A. Sandu, A. Ciocan, N. Sulitanu, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **52**, 2001, p. 485.
- [15] R. Scarlet, L.R. Manea, I. Sandu, L. Martinova, O. Cramariuc, I.G. Sandu, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **63**, 2012, p. 688.
- [16] R. Scarlet, L.R. Manea, I. Sandu, L. Martinova, O. Cramariuc, A.V. Sandu, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **63**, 2012, p.777.
- [17] G.V. Atodiresei, I.G. Sandu, E.A. Tulbure, V. Vasilache, R. Butnaru, **Rev. Chim. (Bucharest)**, **64**, 2013, p. 165.
- [18] E. Bercu, I. Sandu, C.D. Radu, V. Vasilache, V. Toma, **Materiale Plastice**, **50**, 3, 2013, p.215.
- [19] E. Bercu, I. Sandu, C.D. Radu, V. Vasilache, V. Toma, H.A. Aldea, **Materiale Plastice**, **49**, 4, 2012, p.270.

STATEMENT OF SIGNIFICANCE OF THE BALCHIK PALACE IN BULGARIA

Ralitsa SAVOVA

ISES Foundation, Corvinus University of Budapest, branch Koszeg,
Chernel utca, no. 1, 9730, Koszeg, Hungary

Rezumat: Icoanele folosite în cultul creștin sunt expuse atingerilor ritualice, în timp depunându-se pe suprafața lor un strat de lipide tegumentare, care modifică negativ aspectul și favorizează ancrasarea murdăriei. Acest studiu urmărește schimbările de aspect care apar la nivelul grundului, stratului de culoare, verniului sub influența lipidelor tegumentare. Analizele s-au realizat cu ajutorul spectrofotometrului Lovibond RT 300, în sistem CIE $L^*a^*b^*$ și au evidențiat modificări de luminozitate și de culoare pe axa b (albastru-galben).

Cuvinte cheie: lipide tegumentare, colorimetrie prin reflexie CIE $L^*a^*b^*$, grund, verni, abateri cromatice

1. Introduction

The Palace of Balchik, with official name was “The Quiet Nest Palace”, was constructed between 1924 and 1936 as a summer residence of the Queen Marie of Romania, her family and their entourage. It happened during the time when Balchik and Southern Dobruja became part of the Kingdom of Romania (1919-1940). The construction of the residence was still not over when Ferdinand I (b.1865), King of the Romanians (from 10th of October 1914 until his death), died on 20th of July 1927. His wife, Princess Marie of Edinburgh, more commonly known as Marie of Romania (b.1875), died on 18th of July 1938, two years before Balchik was ceded by Romania to Bulgaria by the terms of the Craiova Treaty (1940). Till 1948, the Romanian government paid a tax to Municipality of Balchik for her property located there. In 1948, with a signed agreement between the two countries, “The Palace” was remised to the former Ministry of Culture and Education under the explicit condition to be used as a place for recreation and creativity of artists. In 1961 with a signed agreement between Bulgaria and Romania and a payment to the Romanian State, “The Palace” became a property of Republic of Bulgaria. Then and now the property is managed by the Ministry of Culture.

2. Statement of significance

2.1. Geographical description

The Balchik Palace is a site in Bulgarian Black Sea coastal town and seaside resort of Balchik, located 2km. southeast of the center of the town. Balchik is situated in Dobrich Province, which is a province in northeastern Bulgaria, part of Southern Dobruja geographical region. The town is 33 km. far from Dobrich, 45km. far from the sea capital of Bulgaria-Varna, and only 18km. far from the luxury and the major Black sea resort in northeastern Bulgaria- Albena. Balchik is a center of municipality (22 settlements on a territory of 523sq.km. with a population of 21.832 inhabitants) and is the only town on its territory. The main road E87 crosses the municipality, connecting the port of Varna with the Romanian port Constanta. The port terminal of Balchik- the Sea Gate of South Dobruja, is the third in significance Bulgarian port after Varna and Bourgas, used mainly for medium-size passenger and trade vessels and for yachts. Balchik is divided in two parts: an old town, situated amphitheatrically and terrace-like, and a new town, situated on the plateau above it. There is also a separated industrial and storehouse zone near the new town.

2.2. Archeological description

In May 2007, in the old town of Balchik, a temple of Great Mother Goddess Cybele was unearthed by accident during excavation works for the construction of a new private hotel. A 30-centimeter long marble statue of deity Cybele with no head and partly missing palm was found in the temple. Cybele was originally Anatolian mother goddess and Phrygia's only known goddess. Her Phrygian cult was adopted by Greek colonists of Asia Minor (Asian Turkey) and spread from there to mainland Greece. In Rome, Cybele was known as Magna Mater (Great Mother). The extremely rich temple in Balchik dates back to 280-260 BC and is the best-preserved monument from the Hellenic Age in Bulgaria, and the only one of its type found in the Eastern Balkans. The temple was active for 700 years and there were performed rituals even 100 years after accepting of the Christianity. It was a part of the ancient city Dionysopolis (named after the god of the grape harvest, winemaking and wine in the Greek mythology-Dionysus), which was located in the borders of present town of Balchik.

2.3. Historical description

In 1921, travelling round the new Romanian lands, Queen Marie came to Balchik with her son Prince Nicholas. She fell in love from the first sight with the beauty of the “white city”, located on “silver coast”. After spending a few days in Balchik, the queen decided to build a summer residence on the shore of the sea. It was also a way to consolidate her rule at the southernmost part of the royal possessions. Marie of Romania stayed at the villa of Zahary Devetakov- her first Bulgarian friend in Balchik. Devetakov graduated a Law school in France, he possessed a rich library and was an erudite but also an eccentric who contributed to the bohemian and to the artistic spirit of the town. During that time a lot of Rumanian intellectuals and artists like Frederic Storck, Cecilia Cutescu-Storck and Alexandru Satmari already had a property in Balchik. The sculptors Frederic Storck (Fritz, b.1872-d.1942) is a son of the Romanian sculptor from German origin Karl Stork (b.1826-d.1887). Karl Storck became the first professor of sculpture at the Fine Arts Academy in Bucharest and was the most prominent figure and main developer of modern Romanian sculpture. Among his notable pupils was Gyula Zolnay - the Hungarian sculptor and son of the co-owner of the famed Zsolnay Porcelaine Manufacturer in Pecs, Hungary, which introduced the eosin glazing process and pyrogranite ceramics. Some of the remarkable pieces of art made by Karl Stork are the statue of Carol Davilla in front of the University of Medicine and Pharmacy in Bucharest and the bust of Grigore III Ghica of Moldavia, in Iasi. Frederick Storck and his wife - the painter Cecilia Storck (b.1879-d.1973), who became the first female professor in art in Europe (in 1916) started to construct their summer house in Balchik in 1920 and finished it in 1926. The villa was built by using a local white shell stone. Its interior was decorated with pieces of art made by the famous art family. Storck wanted this massive two-storey building to be transformed into an artistic center and summer house for gifted children. Some Bulgarian authors and art historians say that Villa Storck is the most original one along the Bulgarian coast, if not in the whole of Bulgaria. At the present time, Villa Storck is an architectural monument of Culture, declared with letter № 1744/02.12.1993 of the National Institute for Monuments of Culture, and is a part of the environmental description of “The Palace”. Alexandru Satmari also was fascinated by Balchik. He visited the town first in 1913 and then in 1920 when he bought over 2 acres of land there. Queen Marie started bying lands in Balchik falling the example of her friends Storck, Satmari and of other representatives of the Romanian bourgeoisie. Her land was purchased in 1924 by the banker Jean Chrissoveloni. The founder of Chrissoveloni Bank

and of its industrial empire was the Greek Zannis Chrissovelini, who started his business in 1830 in Constantinople and in 1848 moved to the Romanian Principalities and set up a bank. After the World War I the business was run by one of his grandchildren- Jean Chrissovelini (b.1880-d.1926) - an eccentric but also a pragmatic man who managed to develop the family business through his friendship with the Romanian highlife. He also organized a branch of Chrissovelini Bank in New York City which operated from 1921 to 1928. At that time, it was the only Romanian banking institution in the United States. Jean Chrissovelini died at only 46 years of age. The area in Balchik was expanded by purchasing more land-vineyards, mills and orchards from the native people reaching an area of 35 hectares. Alexandru Satmari also contributed to the increase of the lands of Queen Marie- he made a present of his property to her. During the creating of "The Quiet Nest Palace", about 130 villas were built in Balchik, matched and adapted to the its architecture.

2.4. Architectural description

There is a widespread version that architects of the palace in Balchik are the Italians Agostino and Americo. The Italians were connected with the palace, but they had very different role- Americo has dealt with its construction and Agostino Fabro with the masonry. Both of them were busy with the construction activities which started around 1924 at the lovely spot (at that time near Balchik), called "The trite vodenitsi ". During his work in Balchik, Agostino Fabro even married a local girl but then he took his wife to Italy. The palace was built also with the participation of Bulgarian construction workers and local volunteers. There was another Italian who also had a contribution to the building of the residence- Giovanni Tomasini, who created the mosaics there. The construction and building of the palace was under the direct supervision of the Queen's private secretary, Denis Gaetano (Gaetan Denize) . After his sudden death, he was inherited by Eugene Zwiedineck. There is a commemorative plaque built into the southern side of the terrace of the summer residence, right under the chapel that reads: "In memory of Denis Gaetano, a trusted helpmate, who built this place from its very foundations. 14th May 1930, Marie". Information exposition opened for the first time at the cultural center "The Palace", on 18th of May 2013 showed previously unrepresented pictures, documents and original drawings of the villa "Tenha Juvah" ("The Solitary Nest" in Turkish-Tatar dialect) by the architect Emil Gunes and the sketches of the palace by the artist Alexandru Satmari. Queen Marie shared her ideas about the palace and about her villa with the artist Satmari. The famous painter

was the main art consultant for the aesthetic creating of her private suites. He did a series of sketches and those which were approved then were transformed into the drawings of Gunes. Emil Gunes (b.1890-d.1945) is a Romanian architect of Turkish ethnicity. He was among the stars of his profession in Romania, creating in Bucharest several houses in Neo-Romanian style. Gunes designed the villa (private suites) of Queen Marie of Romania with a minaret and Turkish bath, inspired by the best examples of the Ottoman architecture. He embodied the wish of Queen Marie for combining the different elements of Romanian, Bulgarian, Turkish and Greek influences in one. This unique style emerged from the Queen's life philosophy rooted in the Baha'i Faith, which she discovered in the 1920s. The philosophy preached unity of all the world religions, of God, and of the human race. Alexandru Satmari (b.1872-d.1933) is a Romanian painter, son of Carol Szatmary (Hungarian: Szatmary Pap Karoly, Romanian: Carol Popp de Szatmary, 1812-1887) - an Austro-Hungarian born painter, lithographer and photographer. Carol Szatmary is considered the world's first combat photographer as he took pictures in the battlefield, during the Crimean war (1853-1856). He was the first certified photographer in Romania, being also one of the first 10 photographers in Europe. Carol Szatmary was the official photographer of the Romanian ruler Alexandru Ion Cuza and the first king of Romania, Carol I of Romania. Most of his life he worked and lived in Bucharest, where he died. Alexandru Satmari was worthy successor to his father. He studied at National School of Fine Arts in Bucharest and his teachers were Theodor Aman (b.1831-d.1891) - a Romanian painter of Armenian descent whose style was often considered to be a predecessor of Impressionism and Gheorghe Tattarescu (b.1820-d.1894) - a Moldavian-born Romanian painter and pioneer of neoclassicism in Romanian's modern painting. Satmari painted landscapes, influenced by Nicolae Grigorescu (b.1838-d.1907) - one of the founders of modern Romanian painting. Alexandru Satmari worked also as theater decorator and restorer of paintings. The famous Romanian architect Henriette Delavrancea (b.1894-d.1987) also contributed to the building of the castle by creating three villas. She is the architect of the famous queen's smoking hall. There are some remarkable buildings in the historical part of the town of Balchik also created by the talented architect Delavrancea, like the house owned by the Romanian poet Ion Bratianu (1891-1945), grandson of Ion Bratianu (b.1821-d.1891) - one of the major political figures of 19th century Romania. Nowadays the house is transformed into a restaurant, called "The White House". One of the most impressive things related to the architecture of the palace is the way it is formed. There isn't one big main building but separated villas, built upon a picturesque rock, so that the children of the

queen and her guests felt secluded in their private suites. The “Quiet Nest” is unique also because of its eclectic architecture - a mixture of styles, cultures and religions that contributes to the spirituality of the place. The chapel at “The Palace”, called “Stella Maris” also impacts for the spirituality of the location. It was built by masters from Balchik, using local white stone. They embodied in their work the idea of Queen Marie to create a replica of a Christian temple on the island of Crete. Remarkable at “The Palace” are not only its beautiful buildings but also its gardens. Facing the sea, they create additional romantic value to the location. The Swiss landscape gardener Jules Jeannin, who was the chief gardener of the Russian Emperor Nicholas II was hired to arrange the park. Close to the villa called “Suite” there is a commemorative tablet which reads: “To Jules Jeannin, who accomplish my dream in this garden- Marie”.



Fig. 1. Images from Balchik Palace

2.5. Grade of listing and list description

The Palace of Balchik with complete name is Architectural Park Complex "The Palace" has the statute of a landmark of culture. In 1987 the complex was declared a monument of culture. In 1998 the Balchik Palace was declared as "architectural and park complex". In 2002 "The Palace" was declared a Group Architectural Monument of Culture as well as a Monument of Park and Landscape Architecture within the category "National Monuments of Culture". On 18th of April 2002, by order RD 09-128 of the Minister of Culture and according to the Law on Cultural Monuments and Museums, "The Palace" was declared a cultural monument of national importance. The Palace of Balchik is also one of the 100 National Tourist Sites on the list of the Bulgarian Tourist Union. "100 Tourist Sites of Bulgaria" is a Bulgarian national movement established in 1966 to promote tourism among Bulgaria's most significant cultural, historic and natural landmarks.

3. Conclusion

The Balchik Palace is one of the rare cultural heritage sites in the world showing that the Christian and the Muslim architecture could coexist peacefully together in a same place. Everything in the architecture and the creation of this unique complex monument is interconnected in a harmony-Romanian, Bulgarian, Greek, Italian, Oriental and Moorish elements, various religious themes and mythological characters. But The Palace is not only related to many religions. Its history belongs to more national cultures and people from Bulgaria and Romania share great respect for their common cultural heritage.

References

- [1] A. Lambov, **The Palace of Balchik. The Known and The Unknown**, Slavena Publishing House, Varna, 2004.
- [2] * * *, **Great Mother of the Gods**, <http://www.britanica.com> –
- [3] A. Ionita, **Houses with a history: The Quiet Nest**, <http://business-review.eu>
- [4] A. Almadawy **National Museum Peles: Dream homes of Queen Mary-Balchik**, www.castle-journal.com –Reported by:
- [5] <http://directions.somemaps.com/bg>
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/Balchik>

- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Balchik_Municipality
- [8] http://en.wikipedia.org/wiki/Balchik_Palace
- [9] http://en.wikipedia.org/wiki/Carol_Szatmari
- [10] <http://en.wikipedia.org/wiki/Cybele>
- [11] http://en.wikipedia.org/wiki/Dobrich_Province
- [12] http://en.wikipedia.org/wiki/Ferdinand_I_of_Romania
- [13] http://en.wikipedia.org/wiki/Gheorghe_Tatarescu
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_Bratianu
- [15] http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_Pillat
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Karl_Storck
- [17] http://en.wikipedia.org/wiki/Marie_of_Romania
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/Theodor_Aman
- [19] http://en.wikipedia.org/wiki/100_Tourist_Sites_of_Bulgaria
- [20] * * *, **Temple of Cybele at Balchik**, <http://goddesschess.blogspot.com>
- [21] V. Mandache, Weblog Historic Houses of Romania architect's name tablets on Bucharest period houses, (26 May 2009), <https://histovo.wordpress.com>, idem, Balchik, a resort with Romanian royal connections on the shore of the Black Sea (7 Feb 2013), idem, Daily Picture: Historic houses of Romania (16 Aug.2009)
- [22] * * *, Villa Storck, <http://more-bulgaria.com> –
- [23] Н. Виткова, **Снимки и документи разказват историята на Двореца в Балчик** <http://news.ibox.bg/news/>–
- [24] M. Mitrof, **Architecture and private space. The mansion from Ghidigeni**, www.revistadanubius.ro –
- [25] C. Lescu, **The Chrissoveloni Bank and Family**, www.rii.ro/en_gb/the_chrissoveloni_bank_and_family
- [26] http://ro.wikipedia.org/wiki/Alexandru_Satmari
- [27] http://ro.wikipedia.org/wiki/Frederic_Storck
- [28] <http://ru.wikipedia.org/wiki/Куцеску-Шторк,Цецилия>
- [29] <http://www.visitbulgaria.net/en/balchik/balchik.html>
- [30] * * *,**Temple of Great Mother Goddess Cybele**, <http://visit.guide-bulgaria.com> –
- [31] www.dvoreca.com
- [32] www.port_balchik.com/en/about
- [33] * * *, **Sustainable Energy Community in Historic Urban Areas Balchik Community Portfolio**, www.sechurba.eu

THE STUDY OF THE CONSERVATION STATE OF TWO ICONS, ON WOODEN SUPPORT, FROM THE XIXth CENTURY

Marius MUNTEANU, Ion SANDU^{1, 2}, Viorica VASILACHE^{1, 2},
Ana-Maria BUDU¹, Irina Crina Anca SANDU³

¹„Al. I. Cuza” University of Iasi, ARHEOINVEST Platform, Blvd. Carol I 11, 700506, Iasi, Romania

²Romanian Inventors Forum, Str Sf. Petru Movila 3, L11, III/3, 700089, Iasi, Romania

³Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal

Abstract: *The paper presents the date obtained from investigating the conservation state of two icons that are part of the cultural heritage of "Sfinții Arhangheli Mihail și Gavriil", from Moscu village, Tg. Bujor city, Galați. The two icons have a series of resemblances, regarding the theme (The Grieving Mother from Rohia), age, materials and artistic technique. Furthermore, both icons were painted by anonymous Romanian painters, in tempera, on lime wooden support, prepared with animal glue. In both, The Virgin Mary is represented from one side, only the bust, with the head down as a sign of mourning. Even the colors are similar, ultramarine blue, green earth, ocher being used the most. Also, the design almost the same: the icons have in the lower part three biblical representative scenes, that are painted somewhat different, in one case in medallions, and in the second in squares, both with golden borders. Being part of a collection, they were kept in the same improper environment and present the same effects of degradation and deterioration of the wooden support and of the painting layer. The wooden supports are very damaged by xylophagous attack, the painting layers are presenting a series of gaps, fissures, detachments, dirt, degraded and scaly varnish.. The study intended to analyze the deterioration and degradation effects that affected the icons, more exactly the causes that lead to their formation and development. In order to determine the state of conservation and to identify the two icons Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (Micro-FTIR) and Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) were employed. For authentication, the archaeometrical characteristics of the panel painting icon, as the identification of pigments and binders was done. The analysis were made in order to establish a conservation plan for the two icons.*

Keywords: tempera, state of conservation, deterioration and degradation, Optical Microscopy, Micro-FTIR, SEM-EDX.

1. Introduction

The data regarding the conservation state obtained through analysis and the evaluation of archaeometrical characteristics offers a cumulative system of informations required in authentication and in establishing the processes that lead to the deterioration and degradation effects, in order to

apply compatible preservation and restoration operations [1-5]. Often, methods of analysis that use a modern corroboration system between disciplinary techniques, are required for the investigational science [5]. Using techniques such as Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, cross-sections by staining tests, Scanning Electron Microscope coupled with Energy Dispersive X-ray spectroscopy, allows for a better identification of the materials used by the painter, for selecting characteristics that have evolved since the making of the art piece and for evaluating the materials of micro or macro structural destruction processes, and also allows for the identification of processes that are causing changes to the materials used [1-4]. These enables an easier authentication, determining the value of the paintings, and helps the curator to respect the unanimously accepted basics of scientific conservation. The scientific investigations and the interventions of preservation and restoration, alongside with the systems of display in museums, are an example of art combined with science [1-3].

The majority of the icons from "Sfinții Mihail și Gavriil" church collection are displayed indoors, on the altar wall. The old and degraded ones are kept in a room inside the bell tower of the church. The weekly liturgical program, the lack of proper, continuous heating, especially during winter, creates an aggressive microclimate, with fluctuating parameters in wide fields [6,7].

Both icons are painted in neobyzantine style, with egg tempera, in dark colors, carbon black being widely used [8-10].

Virgin Mary's face is surrounded by a halo of rays. In one icon is covered with silver leaf, and in the other one, with yellow pigment.

The Grieving Mother is depicted in half profile, with head bowed and eyes facing down, testimony of the grief she feels when she sees her Son on the cross.



Fig. 1. The Grieving Mother from Rohia nr. 112:
a – the front of the icon; b – the back of the icon



Fig. 2. The Grieving Mother from Rohia nr. 113:
a – the front of the icon; b – the back of the icon

2. The analysis of the conservation state

When deteriorations are analyzed, the structural modifications of the icons components are taken into consideration, but when the degradations are analyzed, the alterations caused by physical, chemical, thermal or microbiological factors, assisted or not by microclimate factors, are studied without minimizing for both the human actions (inadequate manipulation, improper keeping, unauthorized preservation or restoration, inconvenient display etc.) [7].

The two icons are painted on lime wooden support, one icon is made by two boards, kept together by two dovetails crossbeams (icon nr. 112), and the other one by three boards, fixed in a frame (icon nr. 113). The crossbeams, the frame and the panels themselves are suffering from active xylophagous attack and other deteriorations and degradations (wood splintering, dirt, wood color changing).

The painting layer also has a series of deteriorations (cracks, gaps, detachments, flying holes) and degradations (blackened colors, dirt, bigger opacity of the varnish etc.)

According to literature, when the panel is fixed with a steady frame around the edges, it works differently from the one kept together with crossbeams. The panel fixed with frame, the wood drying occurred from the center to the edges, the exact opposite from the panel with crossbeams. The two ways in which the humidity affects differently the normal domain of the hydric balance and the different distribution of the xylophagous attacks and contractions in the volume phase.

So, in case of the icon number 113, which has the panel fixed in a frame that didn't allow the dimensional modification to take place, the three boards distanced from each other (Fig. 3).



Fig. 3. The Grieving Mother from Rohia nr.113:
distance between the boards of the panel

The relative humidity (>60%) of the storage environment has offered optimum conditions for xylophagous attack, both wooden panels being strongly affected by it. The location of the flying holes is different: the icon number 113 has flying holes only on the back of the panel, while the icon number 112 has the same deterioration on the back and on the painting layer.



Fig. 4. The Grieving Mother from Rohia:
a – xylophagous atac on the back of the icon nr. 112;
b - xylophagous atac on the back of the icon nr. 113;

Xilophagous attack lead to the weakening of the structural resistance of the panels, which determined the loss of small pieces from the lower corners of the panels (Fig. 5).

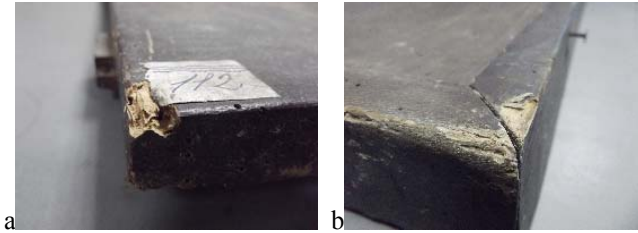


Fig. 5. The Grieving Mother from Rohia:
a - support missing on the icon nr. 112
b - support missing on the icon nr.113

The painting layer was also affected by the environment conditions, having deteriorations and degradation common to both objects. The storage of the icons in an insanitary space lead to the appearance of dirt deposits in the varnish layer, which affected the painting layer also from an aesthetic point of view.

The icon with number 113 has numerous detachments, but the painting layer doesn't have any gaps, and has a medium binding to the support. The painting layer of the icon number 112 has a lower number of detachments, but about 25% of the painting layer is missing.

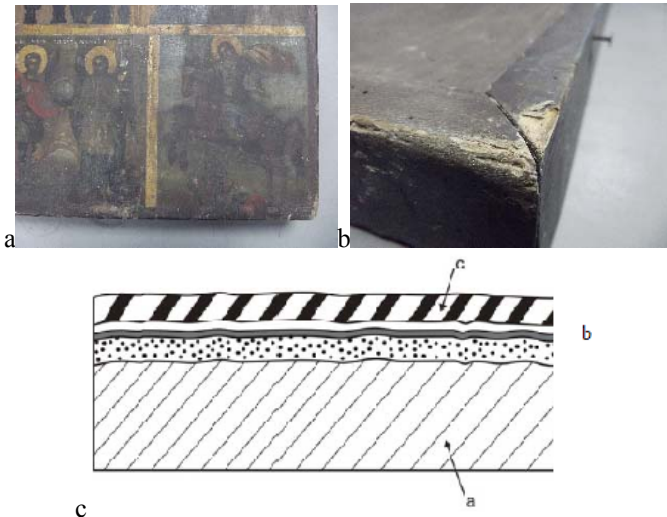


Fig. 6. The Grieving Mother from Rohia:
a – dirt on the icon nr. 112, b - dirt on the icon nr. 113,
c - stratigraphic structural drawing (a – wooden support, b – painting layer, c – dirt;)

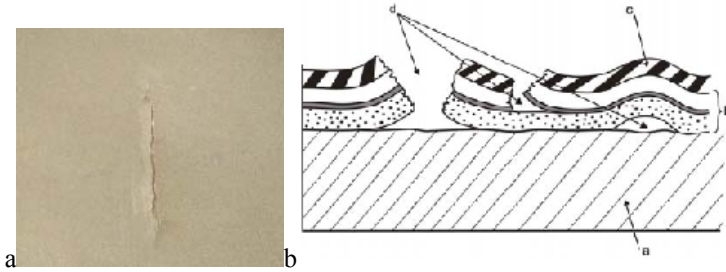


Fig. 7. The Grieving Mother from Rohia:

a - detachments on the icon nr. 113, b - stratigraphic structural drawing(a – wooden support, b – painting layer, c – dirt, d – detachments;)

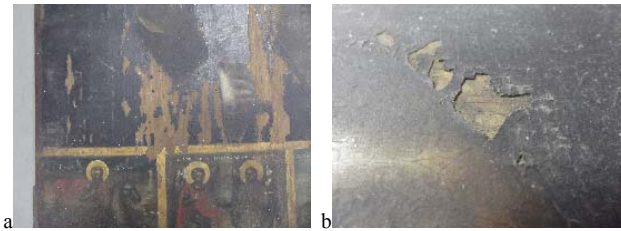


Fig. 8. The Grieving Mother from Rohia:

a – gaps in the painting layer on the icon nr. 112,
b - gaps in the painting layer on the icon nr. 113,
c - stratigraphic structural drawing
(a – wooden support, b – painting layer, c – dirt, d – detachments;)

The ageing of the binders and the improper storage conditions lead to the appearance of cracks, dirt, paint blisters, in both painting layers.

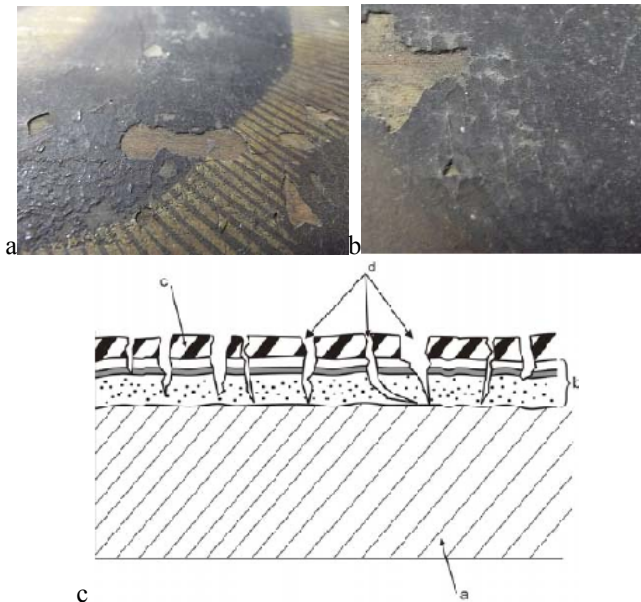


Fig. 9. The Grieving Mother from Rohia:
a - cracks of the painting layer on the icon nr. 112
b - cracks of the painting layer on the icon nr. 113
c - stratigraphic structural drawing
(a – wooden support, b – painting layer, c – dirt, d – cracks;)

The distancing of the component elements of the icon 113 lead to the birth of cracks in the painting layer.



Fig. 10 The Grieving Mother from Rohia: cracks in the painting layer, as a consequence of the elements distancing from each other in the icon nr. 113

3. Identifying the materials used and of some archaeometrical characteristics

The study of the structure of the polychrome materials of the two icons was done through optical microscopy (OM), SEM-EDX and micro-FTIR.

For analysis five samples were taken from the paint layer of the icon number 112, fragments already detached from the face (Fig. 11a), the halo (Fig. 11b), the background (Fig. 11c) the cloak (Fig. 11d) and the golden borders of the lower scenes (Fig. 11e). Other five samples from the icon number 113 from the same regions: face (Fig. 12a), cloak (Fig. 12b), halo (Fig. 12c), background (Fig. 12d), and golden borders of the lower scenes (Fig. 12e), were taken.



Fig. 11. The Grieving Mother from Rohia: areas from were the sample were taken in case of the icon nr. 112: a - face; b - halo; c - background; d - cloak; e - borders;



Fig. 12. The Grieving Mother from Rohia: areas from were the sample were taken in case of the icon nr. 113: a - face; b - halo; c - background; d - cloak; e - borders

First all samples were analyzed by light microscopy by reflection CARL ZEISS AXIO IMAGER A1m, with attached camera AXIOCAM, images being enhanced between 50x and 500x. To identify the chemical elements, we have used an electron microscope (SEM-EDX), model VEGA II LSH, made by TESCAN Czech Republic, coupled with an X-ray spectrometer QUANTAX QX2, produced by BRULER/PROENTEC Germany. FT-IR spectra were recorded with a FT-IR spectrometer coupled with a microscope HYPERION 1000, both from Brüker Optic Equipment,

Germany, and the interpretation of the results was done accordingly to reference spectrums presented online [11].

4. Results and discussions

Optical microscope analysis has found new information about the varnish, pigments, metal leaf and primer used by the painter. The samples were enhanced from 10X to 500X, and observed under a microscope in reflection mode.

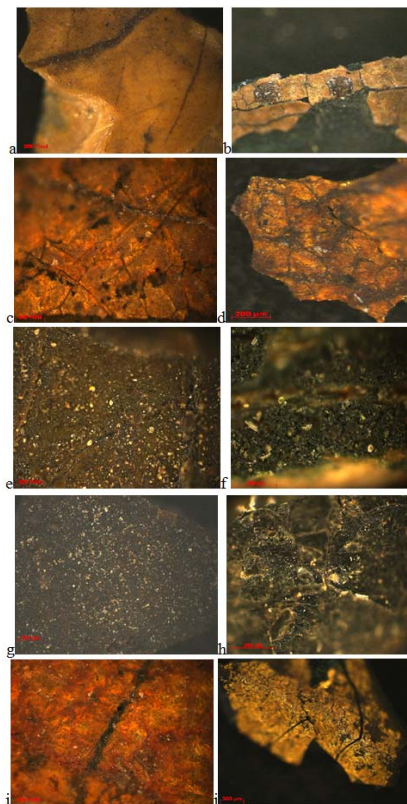


Fig. 13. Images obtained with the OM for the samples taken from different areas of the two icons: a – face from the icon nr. 112; b – face from the icon nr. 113;
c -halo from the icon nr. 112; d - halo from the icon nr. 113;
e – background from the icon nr. 112; f – background from the icon nr. 113;
g –cloak from the icon nr. 112; h - from the icon nr. 113;
i - borders from the icon nr. 112; j - borders from the icon nr. 113;

Analyzing the face sample from the icon number 112 (Fig. 13a), at 100X, it was observed the presence of a thick uniform layer of varnish, without cracks, but with a thin layer of transparent clogged dirt.

The similar sample from the icon number 113, analyzed at the same resolution, showed a cracked painting layer, unprotected by any form of varnish (Fig. 13b). In both cases, the face was painted with a light pigment, made out of ochre and white.

The samples taken from the halo areas (Fig. 13c and 13d), observed at 100X for the icon number 112 and at 50X for the icon number 113, offered similar informations. Both have a thin layer of varnish, clogged with dirt. Under the varnish layer, a metallic yellow leaf can be observed. The microscopic image of the samples taken from the background indicate the use of a similar mixture of pigments, with slightly modified touches. In both cases, green earth, ochre, umber and carbon black were used (Fig. 13d-100X; 13e-500X).

The samples of pigments from the cloak were enhanced by 500X, and the modifications on pigments and varnish color can easily be observed. On the icon number 112, the cloak was made out of a mixture of ochre, green, black and blue (Fig. 13f). The sample taken from the same zone from the icon number 113 it's more blackened, although it's painted with the same pigments (Fig. 13g).

The last two microscopically analyzed samples are those taken from the golden borders of the lower scenes. The one taken from the icon number 112 presents a shining metal leaf, protected by a varnish layer with clogged dirt (Fig. 13h). The one from the icon number 114 uncovers a bright yellow pigment, unprotected by varnish and with dirt deposits (Fig. 13j).

The SEM-EDX analysis were done on the same ten samples taken from the painting layer (Fig. 14-21). No indication of ground, usually used in combination with canvas in preparation of support for byzantine icons, was found. Taking into consideration the lack of canvas and ground, the painting was most likely done directly on the wood surface treated only with animal glue. This fact has contributed, along the way, to the detachment of the painting surface, cracks and gaps.

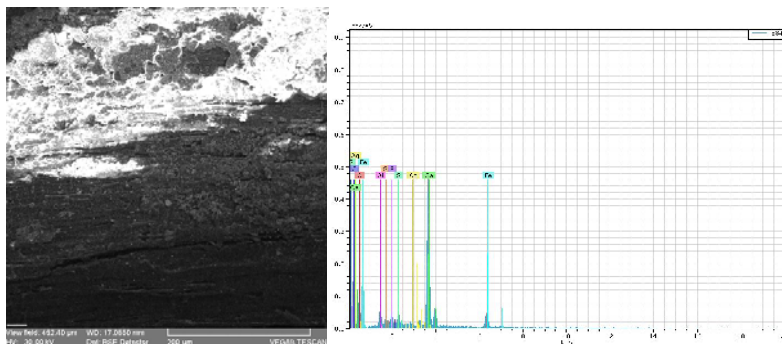


Fig. 14. SEM microphotography, BSE, 1500X, EDX spectrum of the sample taken from the halo of the icon nr. 112

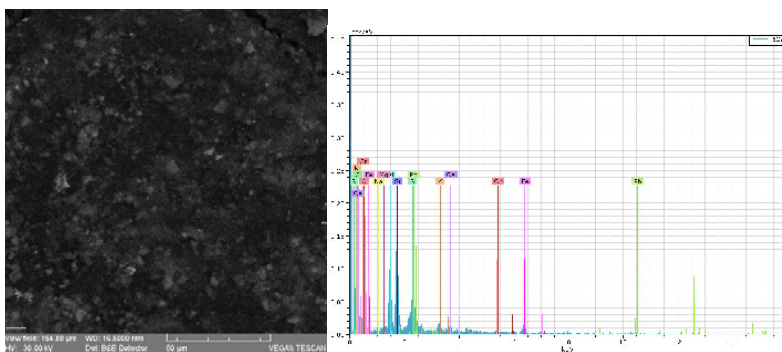


Fig. 15. SEM microphotography, BSE, 500X, EDX spectrum of the sample taken from the halo of the icon nr. 113

The SEM-EDX analysis of the sample taken from the halo area of the icon number 112 highlighted the fact that the metallic leaf used, which seemed to be gold foil, is in fact silver leaf, covered with varnish (Fig. 14). The second sample taken from the halo of the icon number 113 which appeared to be metallic leaf as well is actually a yellow pigment based on S, Cr and Pb (realgar or orpiment, mixed with other earth colors). Most likely the pigment used is chrome yellow ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$).

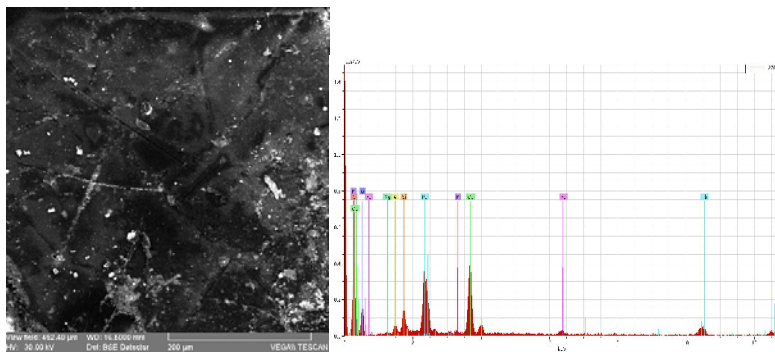


Fig. 16. SEM microphotography, BSE, 500X, EDX spectrum of the sample taken from the face of the icon nr. 112

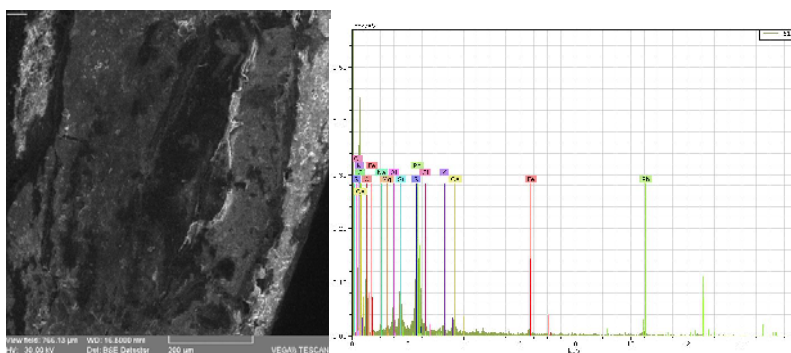


Fig. 17. SEM microphotography, BSE, 300X, EDX spectrum of the sample taken from the face of the icon nr. 113

The face of the Virgin Mary, on both icons, was made with a mixture of lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) and yellow iron oxide ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) or Mars yellow. This is proven by the presence of Fe, Pb and C in both SEM-EDX spectra (Fig. 16-17).

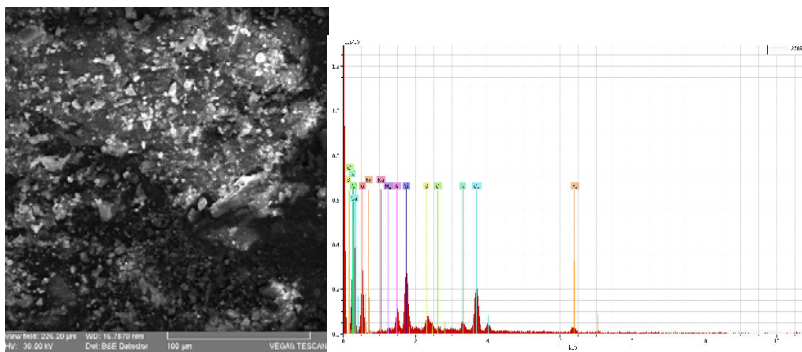


Fig. 18. SEM microphotography, BSE, 1000X, EDX spectrum of the sample taken from the background of the icon nr. 112

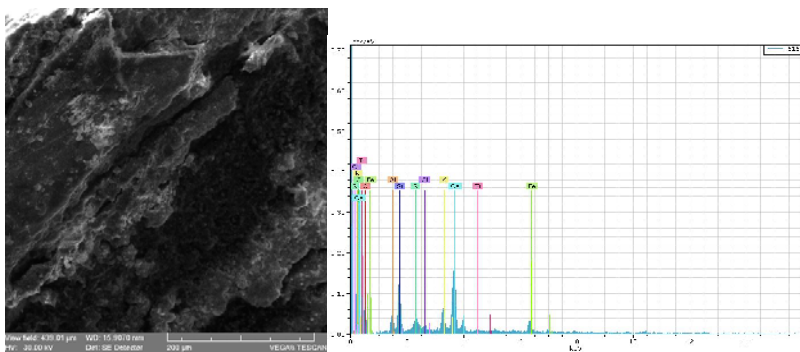


Fig. 19. SEM microphotography, SE, 500X, EDX spectrum of the sample taken from the background of the icon nr. 113

The background is done using natural earth pigments. This is sustained by the identification of chemical elements like Fe, Al, K, Ca, Si, Ti, Na, Mg in both analyzed EDX spectra (Fig. 18-19). A mixture of green earth $K[(Al,FeIII),(FeII,Mg)](AlSi_3Si_4O_{10}(OH)_2$, carbon black (C), ochre (FeO), and burned or unburned umber $Fe_2O_3 \cdot H_2O + MnO_2 \cdot n H_2O + Al_2O_3$ was used.

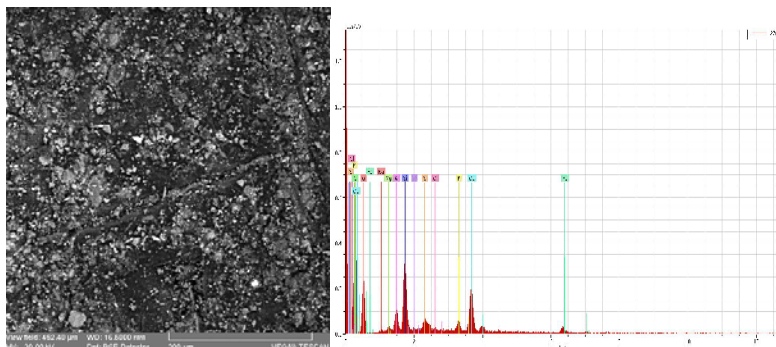


Fig. 20. SEM microphotography, BSE, 500X, EDX spectrum of the sample taken from the cloak of the icon nr. 112

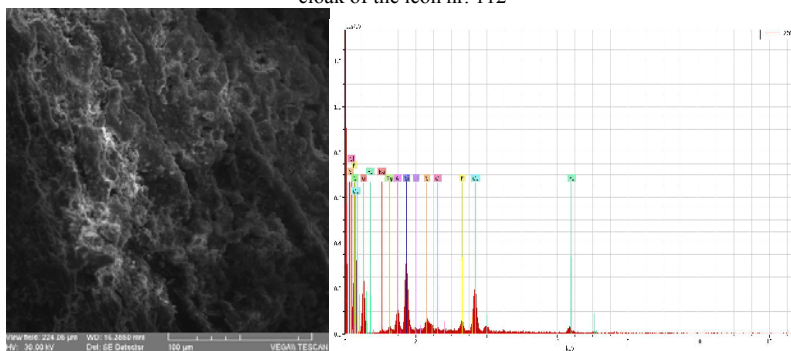


Fig. 21. SEM microphotography, SE, 1000X, EDX spectrum of the sample taken from the cloak of the icon nr. 113

The cloaks of the two icons are identical, the only exception being the presence of Cl in the icon number 112 SEM-EDX (Fig. 20-21) specter, both samples contain ultramarine blue $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$, mixed with carbon black and same earth pigment as before.

The nature of the pigments and of the used binders was confirmed through micro-FTIR analysis, by assigning specific group vibrations of peaks to different species, like: the presence of colophony used as a varnish, some amino acids that are specific to eggs (leucine, serine, aspartic acid, glutamic acid etc.) found in tempera, some amino acids specific for animal glue (alanine, glutamic acid, hydroxyproline), then pigments based on iron, chrome, lead, alumino silicate, sulfate, chromate oxihydroxides. The spectrums of the six compounds of which the painting materials are based, show specific peaks for each tipe of binder and pigment.

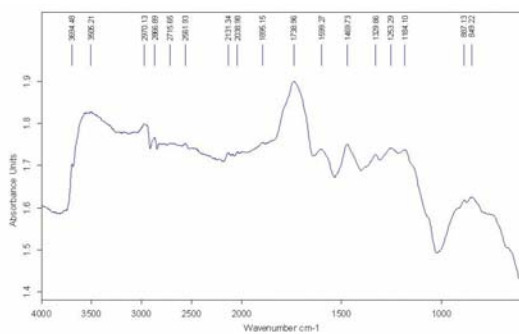


Fig. 22. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the cloak of the icon nr. 112

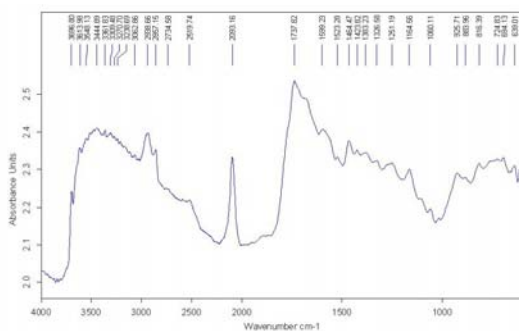


Fig. 23. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the cloak of the icon nr. 113

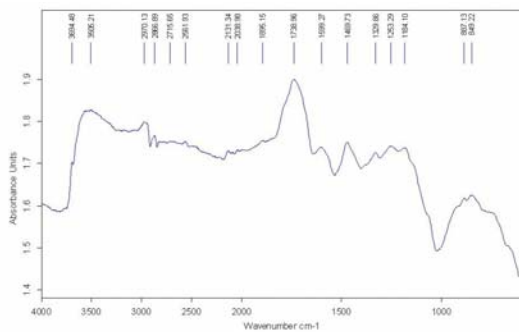


Fig. 24. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the face of the icon nr. 112

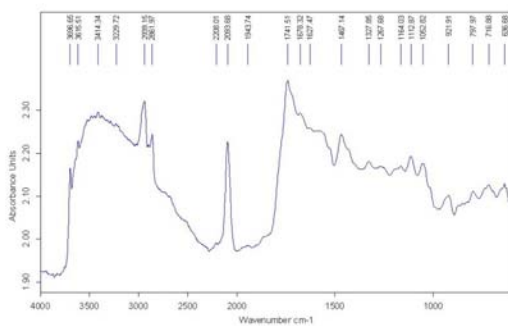


Fig. 25. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the face of the icon nr. 113

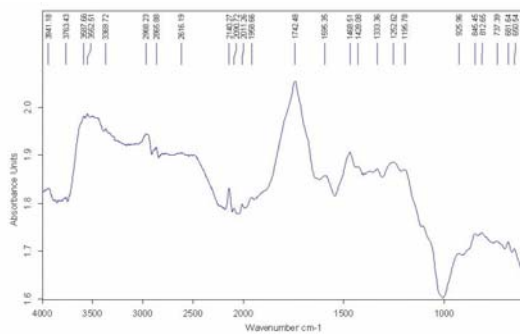


Fig. 26. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the background of the icon nr. 112

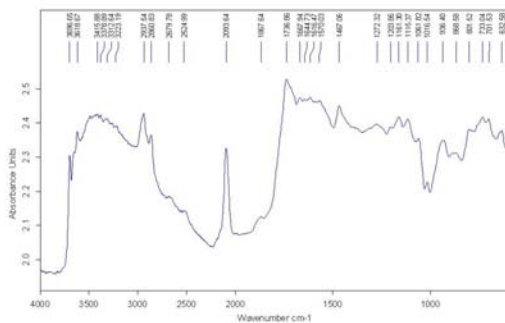


Fig. 27. Micro-FTIR spectrum of the sample taken from the background of the icon nr. 113

The following peaks in the FTIR spectrum on the icon nr. 112 (Fig. 21) were identified for ultramarine blue pigment 628, 655, 699 and 735cm^{-1} , and the peaks 639, 694 and 724cm^{-1} were interpreted as ultramarine blue in the FTIR spectrum on the icon nr. 113 (Fig. 22).

For carbonates (calcium and lead basic) found in different colors analyzed in the samples the peaks found are 795, 829 and 886cm^{-1} (Fig. 22), 816 and 883cm^{-1} (Fig. 23), 849 and 887cm^{-1} (Fig. 24), 812 and 845cm^{-1} (Fig. 26), 801 and 868cm^{-1} (Fig. 27).

Peaks specific for aluminosilicates were assigned for green earth: 1473 and 1581cm^{-1} (Fig. 22), 1464, 1523 and 1599cm^{-1} (Fig. 23), 1469 and 1599cm^{-1} (Fig. 24), 1467 cm^{-1} (Fig. 25), 1468 and 1595cm^{-1} (Fig. 26), 1467 and 1570cm^{-1} (Fig. 27).

The specific peaks for carbone black are: 1056cm^{-1} (Fig. 22), 925 and 1060cm^{-1} (Fig. 23), 921 and 1052cm^{-1} (Fig. 24), 925cm^{-1} (Fig. 26), 936 and 1015cm^{-1} (Fig. 27). Carbone black is present in the face of the icon nr. 112, because it was taken from shadowy area.

The following peaks have been identified for the amidic groups in peptides and for the amino and carbonilic groups in amino acids: 1581 and 1680cm^{-1} (Fig. 22), 1523 and 1737cm^{-1} (Fig. 23), 1599, 1678 and 1741cm^{-1} (Fig. 24), 1678 and 1739cm^{-1} (Fig. 25), 1595 and 1724cm^{-1} (Fig. 26), 1644 and 1736cm^{-1} (Fig. 27).

The identification of colophony, with resin acids as main component, was done through peaks specific for carboxylic, aldehydic and hydroxylic, as followed: 1056 and 2012cm^{-1} (Fig. 22), 1060 and 2093cm^{-1} (Fig. 23), 2131cm^{-1} (Fig. 24), 1052 and 2093cm^{-1} (Fig. 25), 2090cm^{-1} (Fig. 26), 1061 and 2099cm^{-1} (Fig. 27).

Conclusions

This study presents the state of conservation and the nature of materials used in making of two old icons, with egg tempera, "The Grieving Mother" from Rohia as theme. The icons are part of the cultural heritage of "Sfinții Mihail și Gavriil" church from Moscu village, Tg Bujor, Galați. The two icons have suffered similar degradations and deteriorations, being kept in the same environment. The following were identified: the varnish used its colophony (a very weak varnish), the pigments used are ultramarine blue, green earth, yellow iron oxide, lead white, burned and unburned umber. Another important detail is the use of silver leaf, covered with varnish, in case of the icon nr. 112 and of realgar (orpiment) in case of the icon nr 113 to replace the golden leaf that was costumery used.

References

1. I.C.A. Sandu, S. Bracci, I. Sandu, M. Lobefaro, *Integrated Analytical Study for the Authentication of Five Russian Icons (XVI–XVII centuries)*, Microscopy Research And Technique, 72, 2009, pp.755–765.
2. M.T. Domenech Carbo, F. Bosch Reig, J.V. Gimeno Adelantado, V. Periz Martinez, *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation*, Analytica Chimica Acta, 330, 1996, pp. 207–215.
3. C. Genestar, C. Pons, *Earth pigments in painting: Characterization and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM- EDS microanalysis*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 382, 2005, pp. 269–274.
4. I.C.A. Sandu, M. Helena de Sa, M. Costa Pereira, *Ancient ‘gilded’ art objects from European cultural heritage: A review on different scales of characterization*, Surface and Interface Analysis, 43 (8), 2010, pp. 1134–1151.
5. I. Sandu, *Identificarea materialelor picturale*, Ed. Performantica, Iași, 2007.
6. R.A. Blanchette, *A Guide to Wood Deterioration Caused by Microorganisms and Insects*, The Structural Conservation of Panel Paintings, Proceedings of a symposium at the J. Paul Getty Museum, 1995, p. 55.
7. I. Sandu, *Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural*, vol. 2, Ed. Univ. ”Al. I. Cuza”, Iași, 2008.
8. B. Slansky, *Tehnica picturii. Cercetarea și restaurarea tablourilor*, vol. 2, Ed. de Stat pentru Beletistică, Muzee și Arte, Praga, 1956, p. 282.
9. A. Roy (Ed.), *Artists’ Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 2, Oxford University Press, 1993, pp. 67-81.
10. R.L. Feller (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 1, Oxford University Press, 1986, pp. 141-167.
11. * * *, *Pigments through the ages. Pigment catalog. Technical details*, <http://www.webexhibits.org/pigments/intro/pigments.html>, (accessed:12.04.2014)

ASPECTE PRIVIND INFLUENȚA DEPUNERILOR ASUPRA CONSERVABILITĂȚII ICOANELOR VECHI

Silvea PRUTEANU¹, Ion SANDU¹,
Viorica VASILACHE¹, Irina Crina Anca SANDU²

¹Universitatea Alexandru Ioan Cuza Iași,
Platforma Interdisciplinară de Cercetare și Învățământ ARHEOINVEST
Laboratorul de Investigare Științifică și Conservare a Bunurilor de Patrimoniu Cultural

²Universidade de Évora, Laboratório HERCULES, Palácio do Vimioso,
Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal

Abstract: Modificările de coeziune respectiv pierderea de integritate a policromiilor sunt produse de factorii de poluare, microorganisme și om prin manipulare neatență, depozitare neadecvată și intervenții neautorizate, care se dezvoltă de la suprafață în profunzimea picturii. Prezența compușilor organici de origine biologică sau de sinteză într-un substrat anorganic favorizează dezvoltarea fungilor microscopici (microorganisme heterotrofe), iar suporturile celulozice insectelor xilofagice. De asemenea, anhidridele acide, acizii anorganici (H_2SO_4 , HNO_3) sau cei organici (citric, oxalic, gluconic) acționează ca agenți de chelatare, extrăgând ionii de calciu, magneziu, fier din pigmenți producând alterarea policromiei. Modificări de culoare sau estetice sunt determinate și de enzime (amilaze, proteaze, celulaze) care acționează asupra substraturilor specifice (amidon, proteine din cleiuri, celuloză), care permit solvoliza și migrarea pigmenților iar cu eliminarea lor în exteriorul stratului pictural. Mecanismul chimic de acțiune este însoțit de procesele foto-, termo- și/sau biochimice. Cele mai active sunt procesele de biodegradare însoțite sau nu de biodeteriorare, care au diferite manifestări: decolorări, pete de diferite culori până la alterări profunde ale structurii substratului ori dizlocarea unor fragmente din policromie. Formarea unor structuri ori efecte non-morfo genetice datorită luminii sau surselor de căldură influențează foarte mult rata de degradare produsă de secrețiile enzimatică sau metabolică. Fungii și insectele xilofagice sunt influențate de temperatură și umiditatea mediului, iar unele de iluminare (algele) și de umiditatea provenită din condens ori cea a stratului nutritiv. Dintre modificările luate în studiu sunt cele produse prin procese evolutive de alterare (corodare la contactul cu părți metalice, putrezire, mușcătură, solubilizare, hidratare/solvatare, oxidare, rănecire, ancrasare, carbonizare, monolitizare, cornifiere, segregare, difuzie/osmoze, recristalizare, amorfizare, opacizare, vezicare etc.) și respectiv prin procese de destrucție micro- sau macrostructurale, care conduc la apariția deteriorărilor (erodare, fragilizare, fisurare, gondolare, exfoliere, alveolare, dizlocare sau pierdere de material, "ridicări în acoperis" etc.). Dintre toate depunerile, cele ancrasate rezultate prin procese termice sau oxidative a depunerilor grase sunt printre cele mai agresive. Alte depuneri care afectează estetica, dar și starea de conservare, care au stat în atenție, sunt cele formate lent în timp sau cele accidentale de praf, fum, murdarie de insecte, vopsele prin stropire, urme de lianți sau gumă arabică, ceară, vin sau alte bauturi colorante, „vernisiuri de ou", uleiuri nesicative sau minerale, urme de săpun și alte materii grase.

Keywords: pictura veche de șevalet, depuneri, starea de conservare, degradări, deteriorări, mecanisme, impact

1. Introduction

În decursul timpului, mai ales în perioadele de etalare (prezentare în colecții, expuneri în spații ecleziale sau utilizare în acte liturgice) icoanele mobile (prăznicare, prapure, crucifixuri etc.) sau fixe (iconostasul sau catapeteasma) sunt acoperite cu straturi subțiri de murdărie, majoritatea de natură orgnică, care datorită factorilor de microclimat, a celor microbiologici și a factorului antropic suferă efecte de deteriorare și de degradare.

Dacă, deteriorarea afectează starea fizică, raportându-se la elementele structural-funcționale, degradarea modifică natura chimică a materialelor componente, ambele în medii agresive devin evolutive conducând icoana în situația de precolaps sau chiar de colaps [1].

Fiecărui *element structural – funcțional* îi este specifică o anumită *deteriorare* indusă de o acțiune singulară, de două sau mai multe acțiuni, cu efect cumulativ, ca exemplu: acțiunile datorate factorilor fizico-mecanici și climatici. Dintre acestea amintim: *fisurarea, fracturarea* și/sau *gondolarea/contragerea* elementelor structurale portante (șasiu, blat), *crăclarea, eroziunea, alveolarea, exfolierea și detașarea* materialelor picturale, apoi cele mai grave, cum ar fi: *pierderea de material*, pe care o întâlnim la ambele sisteme componente (suport/strat pictural), *deplasarea* sau *eliminarea* cioturilor, cuielor, penelor etc. [1, 2].

În mod asemănător, fiecărui *tip de material* îi este specific un anumit *proces de alterare*, indus de agenți chimici, termici, fotonici, radiativi, microbiologici sau biochimici/enzimatici, adesea sub forma efectelor cu acțiuni cumulative, dintre care amintim: *opalizarea, integrarea, vezicarea și ancrasarea* vernisurilor, *decolorarea, fragilizarea, difuzia,, solvoliza* etc. a pigmentilor și lianților, iar în cazul picturilor în frescă, întâlnim: *carbonatarea, sulfatarea, fosfatarea, eflorescențele și igrasia* suprafețelor picturale [1, 3-5].

De cele mai multe ori, *depunerile semiaderente și cele aderente* sunt activatoare de *proces microbiologice* (de exemplu: prin contaminare micotică) și induc substratului *interacții chimice* (oxidări ale speciilor reducătoare, complexări ale cationilor metalici cu lianți protidici, lipidici sau glucidici degradați, solvolize, osmoze etc.) [1, 6-8].

Pentru diminuarea celor două grupe de efecte o primă măsură este legată de prezervarea preventivă prin crearea unui mediu optim de păstrare la etalare sau utilizare (prin folosirea dispozitivelor de climatizare și sistemele moderne de protecție), apoi cea referitoare la manipularea corectă, iar intervențiile de prezervare profilactică (tratamentele de stopare a

efectelor de deteriorare și de degradare evolutive) și cele de restaurare să fie riguros selectate, în baza unui protocol de compatibilizare a acestora cu materialele vechi, tehnica artistică tradițională și tehnologia de punere în operă [1, 6-8].

Practic, degradările pot fi diminuate prin stoparea sau ameliorarea proceselor primare de alterare, care pot fi sesizate printr-o monitorizare atentă a stării de conservare, prin care se are în vedere tipul și rata degradărilor, cu analiza mecanismelor intime de desfășurare prin studierea modificărilor caracteristicilor fizico-chimice, structurale și dimensionale ale picturilor care au loc în timp [1, 3-5].

Cel mai greu de controlat sunt acțiunile depunerilor, care se formează lent prin efectul aerofoil sau electrostatic, în timp îndelungat, sub forma unor pelicule sau straturi subțiri, inițial neaderente, apoi semiaderente până la puternic aderente. Studiarea interacțiunii lor cu substraturile suprafețelor suportului și ale picturii necesită metode de analiză sensibile cu mare acuratețe, cum sunt: colorimetria prin reflexie, profilometria 3D, reflectografia în vizibil, UV și IR, stereomicroscopia, fluorescența de raze X și altele [9-13]. Mai mult, aceste studii trebuie corelate cu factorii de microclimat, cu concentrația noxelor poluante și cu acțiunea agenților microbiologici și ai omului. Acțiunile antropice asupra icoanelor sunt adesea induse inconștient prin: sărut (depunere de ruj, grăsimi, secreții etc.), atingere cu mâna sau fruntea (pete de grăsime, eroziune), lăcrimare sau stropire cu ulei, vin, aghiazmă și alte materiale rezultate din actul liturgic, precum și utilizarea necorespunzătoare de soluții și spray-uri la dezinfectare sau curățare [14-16].

Un aspect foarte important, legat de depuneri, îl reprezintă îndepărtarea acestora. Dacă depunerile neaderente sunt ușor de curățat pe cale uscată, cele cu interacție la substrat, ca de exemplu structurile ancrasate, monolitizate, vezicate sau carbonizate, solicită procedee invazive, cum ar fi: piroliza cu raze laser, utilizarea de solvenți organici, emolienți, schimbători de ioni sau agenți enzimatici [14-16].

Sistemele de spălare pe bază de soluții apoase clasice sau alcoolice, pe bază de săpunuri și detergenți, pot afecta ireversibil icoanele sau obiectele liturgice pictate, deoarece sunt medii agresive ce conțin substanțe adesea incompatibile cu suprafețele pictate. Detergenții conțin agenți tensioactivi, care sunt produși chimici de sinteză ce afectează atât lianții, cât și pigmenții [17-29].

Alte sisteme, precum enzimele folosite pentru a elimina petele cauzate de proteine sau înălbitorii optici (utilizați pentru a decolora diverse pete și coloranții de tip metacromasia sau o serie de chelatizanti pentru

pigmenți și lianți pentru a contracara îngălbenirea, brunarea sau înegrirea), afectează în timp atât policromia, cât și lacul de protecție [17-19].

Amestecurile de solvenți organici sunt utilizați pe scară foarte largă. Aceștia au la bază diverși alcooli (alcool etilic, propilic, izopropilic, butilic, izobutilic, izoamilic, ciclohexanol etc.), esterii (acetat de butil, acetatul de etil etc.), cetone (acetona, meti-etil cetona etc.) și unele hidrocarburi aromatice (toulon, xilen etc.) în diferite proporții. Pentru îndepărtarea murdăriei la pictura în ulei și tempera grasă se folosește un amestec de alcool etilic, alcool butilic, xilen și acetona, în amestec cu sau fără emolienți (glicerină, etilen glicol, terpenol, pigment biliar, dietilamine sau trietilamine etc.). De asemenea, sunt cunoscute amestecurile de spălare/devernisare, pe bază de: dicloro-dimetilsilan și toluen, amestecuri polinare de solvenți organici pentru suprafețe poroase, cum este cunoscutul sistemul Contrard 2000, pur, diluat cu apă sau alcool etilic, enzime și agenți de chelatare etc. [20-29].

2. Partea experimentală

În experimente s-au folosit două icoane de secol XIX, un crucifix cu două fețe în tempera, repictat în ulei în 1920 și icoana în tempera grasă "Sfinții Trei Ierarhi", ambele pictate pe suport de lemn de tei și care fac parte din colecții particulare. La aceste icoane s-a studiat efectul depunerilor și a intervențiilor de repictare ulterioare punerii în operă asupra picturii originale.

2.1. Prezentarea stării de conservare a icoanelor

Crucifixul din secolul al XIX-lea, a fost realizat de un pictor anonim pe lemn de tei, cu rame sculptate florale în jurul celor patru brațe. Stratul de preparare este din gips și clei animal, iar *policromia* inițială a fost din tempera slabă pe bază de albuș de ou. Acesta, deoarece a fost folosit la ritualuri liturgice (înmormantări, slujbe în aer liber etc.), sub influența factorilor climatici pe perioade nefavorabile (ploi, ninsori, ceață etc.) stratul pictural s-a degradat foarte mult, cu zone lacunare mari. Din această cauză, un pictor anonim neșcolit îl repictează *în ulei* (Fig. 1). Din sculptura ancadramentului lipsesc unele raze originale din mijloc, care au fost înlocuite cu altele noi, recent sculptate din lemn nou. Când a fost preluat Crucifixul de laborator pentru investigații de conservare și restaurare, existau doar trei raze din mijloc. De asemenea, partea de sus sculptată de pe brațul drept lipsește, există completări la părțile externe ale ornamentelor celorlalte două brațe, de sus și din stânga, lucrate grosier de un meșter local.

Bara de montare la Praznicar, folosită și la purtarea crucifixului în ritualurile liturgice, lipsește, existând de o prte și de alta câte un fragment din capul de prindere, fixate în cuie metalice vechi, tip caiele (Fig. 2).

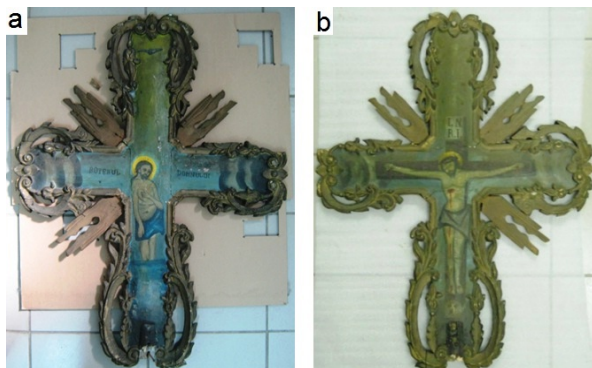


Fig. 1. Crucifix din secolul al XIX-lea:

a - față (botezul lui Isus Hristos), b – reversul (răstignirea lui Isus Hristos)

Pe față Crucifixului (Fig. 2a), în zona cu fragmentul rămas din bara de susținere, se evidențiază un cui bătut și îndoit ulterior, floarea cuiului folosit inițial la montare, sub formă de caea și alte fragmente de cuie, mai subțiri, bătute ulterior pentru fixarea jocului barei. Pe versou (Fig. 2b) se evidențiază cuiul indoit sub formă de caea, folosit inițial la montarea barei.

Pe ambele fețe se disting degradări și deteriorări ale suportului și stratului de culoare (Fig. 3).

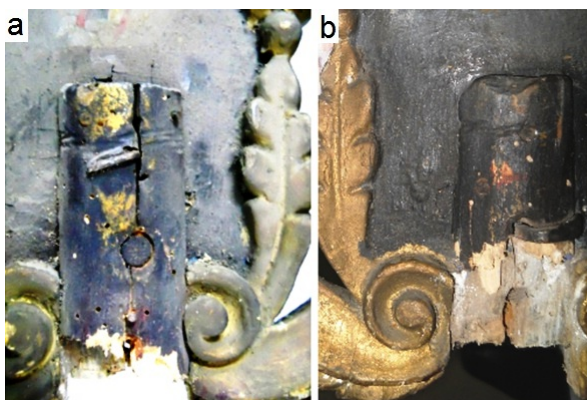


Fig. 2. Fragment din **Crucifix**, bara de susținere de la brațul inferior:

a - față, b – revers

Ornamentele au fost inițial poleite cu foiță de aur, iar mai târziu au fost vopsite cu bronz, după ce au fost completate empiric, iar razele dintre brațe, de asemenea vopsite cu bronz, au fost înlocuite total (Fig. 3).

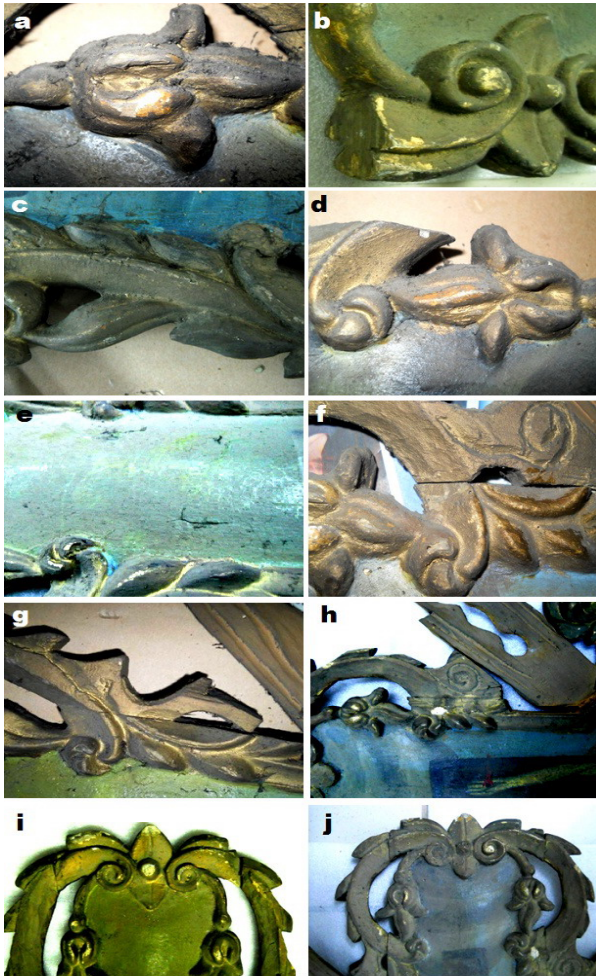


Fig. 3. Deteriorări și degradări:

a – fisuri, eroziuni și pierdere a stratului de pictură, b - pierderea de bronz prin eroziune, c – depuneri pe stratul de bronz, d – mici lacune și ancrasarea bronzului, e, i și j - patină ancrasată, f, g și h – completări ornamente și raze

Prin analiza stării de conservare cu raze UV și IR, s-au observat diferite deteriorări și degradări, rezultate din manipulare și/sau depozitare defectuoasă în condiții improprii. Astfel, se disting fisuri adânci (Fig. 3a), urme de eroziune și detașări ale stratului de pictură (Fig. 3b), cracluri și patină ancrasată (Figurile 2b și 3c, d și e), multe zone cu pierdere de lemn și material pictural, repictarea imaginii și refacerea sculpturi prin completarea ornamentelor brațelor și a razelor dintre brațe (Fig. 3f, g și h), oxidare al lacului sau vernisului de protecție (Fig. 3i și j).

Cea de a doua icoană care reprezintă pe Sfinții Trei Ierarhi Vasile, Grigorie și Ioan este realizată în *tempera grasă* pe suport de lemn de tei, de către un pictor anonim de sec. al XIX-lea și provine dintr-o colecție privată (Fig. 4). Pigmeții utilizați de autor sunt pământuri colorate, iar ca liant s-a folosit ou.



Fig. 4. Icoana Sf. Trei Ierarhi Vasile, Grigorie și Ioan (față/verso)

Această icoană are o stare de conservare precară, cu multe degradări și deteriorări, iar atacul xilofagic este inactiv. Prezintă foarte multe cracluri de vechime, vernisul este ancrasat pe întreaga suprafață policromă, iar pe anumite zone sunt lacune vechi (cu patină) și alte efecte de suprafață (zgârieri, eroziuni, pete, stropi și alte depuneri). Stratul pictural este puternic înegrit.

2.2. Metode și tehnici de investigare a efectelor evolutive

Se știe că Crucifixul a fost pictat din nou în vopsele de ulei, la început de secol XX (dovada este o zona lacunară, în care s-a conservat pictura în tempera inițială (Fig. 5a). și resturile de vopsea de ulei de pe

ornamente (Fig. 5b). În figura 4a se poate observa cum stratul de pictură în temera slabă a fost ștersă de ploaie în timpul procesiunilor rituale.

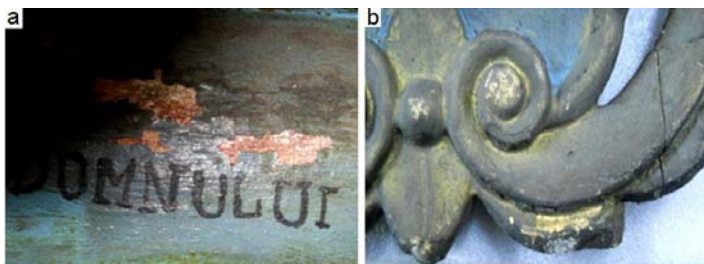


Fig. 5. Zona lacunară de sub repictarea în ulei (a) și stropii de ulei de pe ornamentele acoperite cu bronz (b)

Pentru studiul produșilor de coroziune a foilțelor metalice folosite pentru poleire și a depunerilor ancrasate s-au efectuat o serie de microteste analitice (staining tests), colorimetria prin reflexie și reflectografia în UV.

Pierderele de adeziune între straturile de culoare și îndeosebi între straturi de preparație și pelicula policromă sau între pelicula policromă și vernis au fost studiate prin stereomicroscopie și reflectografie în UV și vizibil. De asemenea, agresivitatea ancrasărilor și oxidărilor verniului s-a evidențiat foarte bine prin reflectografie în vizibil și UV (Fig. 6).

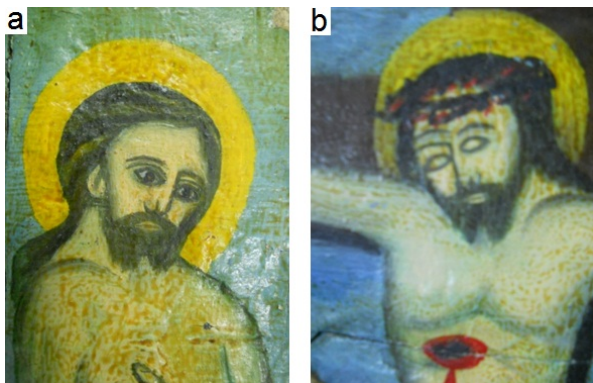


Fig. 6. Detalii cu cele două fețe cu structuri superficiale ancrasate analizate în: a - vizibil, b - UV

Întrucât icoana provenea de la țară, unde se obișnuia să trateze cu ulei sau cu produse petroliere, pentru a le îmbunătăți aspectul și înfrumuseța în preajma sărbătorilor, acestea în timp, împreună cu praful, funingine,

murdării de insecte etc., au interacționat cu vernisul, iar prin oxidare au trecut în produși de degradare cu aspect stafidit, închise la culoare, numite adesea structuri coajă de portocală, ancrasate sau vezicate (Fig. 6).

Uleiarea periodică a suprafețelor picturii a condus la aspectul sticlos, cu prelingerii și îngălbenit, care au creat probleme mari la curățare.

Referitor la adoua icoană, prin reflectografie în vizibil, UV și IR s-au observat atât pe față, cât și pe versou o serie de degradări și deteriorări evolutive ale stratului pictural și respectiv, ale suportului rezultate din manipulare și utilizare neatență sau din depozitare defectuoasă în condiții improprii, alături de o curățare anterioară agresivă, necorespunzătoare, care a dus la îndepărtarea vernisului. De asemenea, sunt vizibile urme de loviri mecanice, fisuri, desprinderi, lacune multiple și profunde în stratul pictural până la suportul de lemn, neuniforme, de dimensiuni reduse, orificii de atac și eclozare recentă a insectelor xilofage (Figurile 6, 7 și 8).

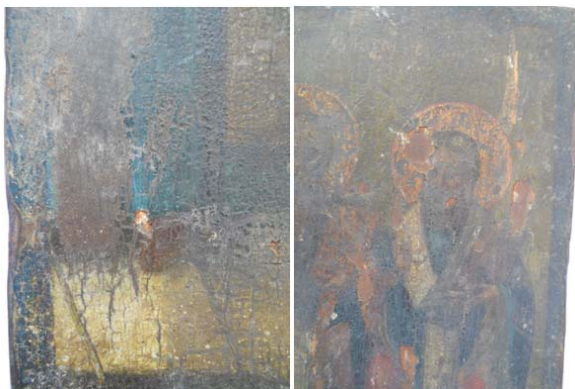


Fig. 7. Procese de alterare chimică, microbiologică, radiativă și climatică. Ancrasarea și vezicarea peliculogenelor de protecție, craclarea și fragilizarea stratului pictural, degradarea culorii (deplasările cromatice), depuneri semiaderente și aderente, asistate de activități microbiologice

În ce privește depunerile de murdărie, pe stratul pictural s-au evidențiat depuneri aderente, cu zone ancrasate, aglomerate pe veșmântul auriu din zona centrală, îngălbenire și opacizare a filmului de vernis, cracluri timpurii pe întreaga suprafață a icoanei.



Fig. 8. Detaliu cu fisuri, desprinderi, lacune multiple și profunde în stratul pictural până la suportul de lemn, neuniforme, de dimensiuni reduse

Este deosebit de important însă, ca înainte de orice intervenție de preservare restaurare, efectele de deteriorare și degradare să fie eliminate, de exemplu: atacul xilofagic (Fig. 9) va fi stopat prin injectare de sisteme de consolidare cu insecticide, urmate de completarea prin chituire și apoi retușare policromă și revernisare.



Fig. 9. Atac biologic, rupe structurile de rezistență din interiorul masei lemnoase, atac biologic masiv, scade greutatea masei lemnoase, care este chemată să susțină stratul pictural.

În urma atacului xilofagic scade greutatea masei lemnoase a suportului, iar interiorul acestuia a fost transformat într-o pulbere fină de rumeguș și sub stratul pictural suportul lemnos s-a transformat dintr-un material masiv, într-o cutie cu pereții foarte subțiri, care ascund în interior o masă de rumeguș de consistența făinii. Pentru a aprecia efectul atacului xilofagic, se fac măsurători de greutate a icoanei, care se corelează cu greutatea specifică la vechimea .

Intervențiile de preservare și restaurare care vor fi realizate, trebuie să respecte principiile fundamentale ale conservării științifice pentru a nu

afecta informațiile privind atributele originale ale icoanei și să nu împiedice intervențiile ulterioare.

Pentru detalierea aspectelor legate de analiza interacțiilor depunerilor cu componentele vernisului și stratului policrom se folosesc o serie de metode instrumentale în sistemul de coasistare dintre tehnici. Astfel, o serie de probe prelevate de la această icoană au fost analizate prin metodele SEM-EDX și micro-FTIR.

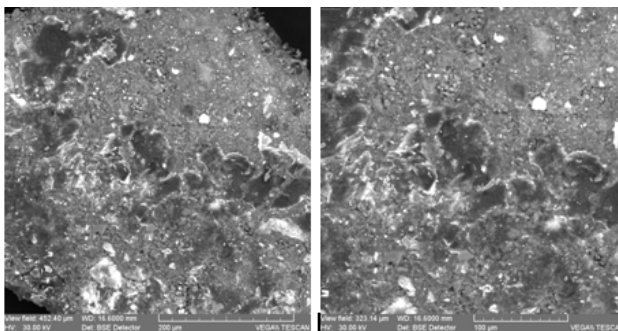


Fig. 10. Imaginea SEM a unei probe de strat pictural: a - 500X, b - respectiv 700X

Pentru a evidenția aspectele structurale s-a analizat microfotografia SEM (Fig. 10), iar compoziția elementară a probei prelevate a fost determinată din spectrul EDX (Fig. 11), folosindu-se un microscop electronic pentru scanare, modelul VEGA II LSH produs de firma Tescan, Republica Cehă, care este cuplat cu un detector EDX, Quantax QX2 produs de BRUKER/ROENTEC Germania.

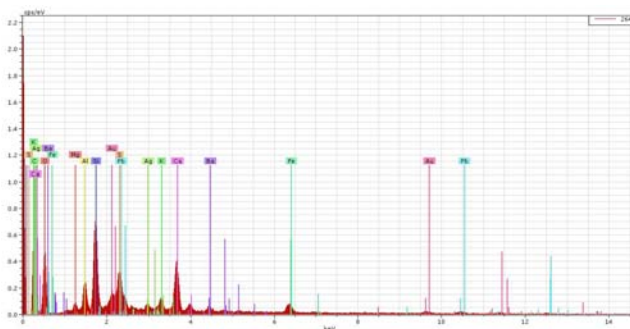


Fig. 11. Spectrul EDX al probei din Fig. 10

Analiza elementală a pus în evidență prezența de:

- Ba (3%), Ca (5%) și a anionilor de O (51%), și S (3%) care indică prezența sulfatului de bariu și de calciu, folosit ca pigment galben sau ca material de umplutură;
- Au (3%) și Ag (2%) utilizate în poleiri;
- Si (9%), Al (4%), Fe (3%), K (2%), Mg (1%) indică utilizarea argilei colorate sub formă de diverși pigmenți din stratul de pictură și din prepararea bolusului;
- C (10%), poate confirma prezența depunerilor de fum/funingine de pe suprafața picturii, a pigmentului negru folosit la realizarea umbrelor sau din compoziția ionului carbonat din preparație;
- Pb (4%), care provine fie din masicot (PbO – monoxid de plumb) sau minium de plumb, utilizate ca pigmenți colorați în ocru-roșu, fie din carbonatul bazic de plumb – pigmentul alb.

Ponderea concentrației gravimetrice a acestor elemente este redată în figura 12.

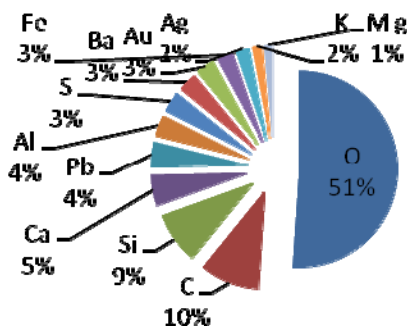


Fig. 12. Diagrama cu ponderile gravimetrice ale elementelor din stratul pictural

În figura 13 se prezintă spectrul micro-FTIR, care confirmă prezența pământurilor colorate, a colofoniului ca vernis și a componentilor oului ca liant pentru pigmenți. Astfel, pentru silicați avem picurile din banda extinsă: $860 - 1175\text{cm}^{-1}$, vernisul pe baza de colofoniu prin pikurile de la 1744cm^{-1} și 3425cm^{-1} , protidele din ou la 3299cm^{-1} .

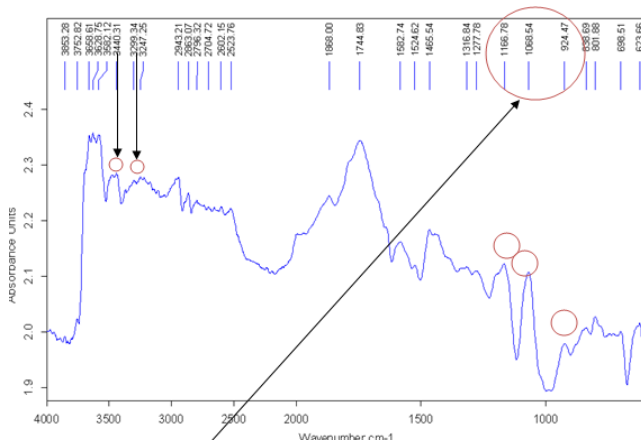


Fig. 12. Spectrul micro-FTIR a aceleiași probe de material pictural

3. Concluzii

Pentru stabilirea stării de conservare și a impactului depunerilor de murdărie asupra acestora pentru cele două icoane (Crucifixul și Sfinții Trei Ierarhi Vasile, Grigorie și Ioan) s-au implicat o serie de tehnici de investigare non-invasive de reflectografia în UV și IR, colorimetrie prin reflexie, SEM-EDX și micro-FTIR.

Depunerile de murdărie s-au format lent prin efectul aerofoil sau electrostatic, în timp îndelungat, sub forma unor pelicule sau straturi subțiri, inițial neaderente, apoi semiaderente până la puternic aderente determinând deteriorări și degradări atât asupra stratului pictural, cât și asupra suportului modificând starea de conservare a icoanelor.

Prin analiza UV și IR a stării de conservare a Crucifixului s-au identificat deteriorări și degradări, rezultate din manipulare și/sau depozitare defectuoasă în condiții improprii. Astfel, se disting fisuri adânci, urme de eroziune și detașări ale stratului de pictură, cracluri și patină ancrasată, multe zone cu pierdere de lemn și material pictural, repictarea imaginii și refacerea sculpturii prin completarea ornamentelor brațelor și a razelor dintre brațe, oxidare a lacului sau vernisului de protecție.

Icoana care reprezintă pe Sfinții Trei Ierarhi Vasile, Grigorie și Ioan are o stare de conservare precară, cu multe degradări și deteriorări, iar atacul xilofagic este inactiv. Prezintă foarte multe cracluri de vechime, vernisul este ancrasat pe întreaga suprafață policromă, iar pe anumite zone sunt lacune vechi (cu patină) și alte efecte de suprafață (zgârieri, eroziuni, pete,

stropi și alte depuneri). Stratul pictural este puternic înegrit datorită depunerilor de fum/funingine de pe suprafața picturii.

Pigmenții utilizați au la bază argile colorate. De asemenea, s-au identificat pigmenți pe bază de Pb.

Din analiza foițelor metalice folosite pentru poleire s-a constatat că sunt pe bază de Au și Ag. Unele retușuri au fost făcute cu bronz.

Analiza micro-FTIR confirmă prezența pământurilor colorate, a colofoniului ca vernis și a componentilor oului ca liant pentru pigmenți.

Bibliografie

- [1] I. Sandu, **Deteriorarea și degradarea bunurilor de patrimoniu cultural**, vol. 2, Ed. Univ. "Al. I. Cuza", Iași, 2008.
- [2] R.A. Blanchette, *A Guide to Wood Deterioration Caused by Microorganisms and Insects*, **The structural conservation of panel paintings. Proceedings of a symposium at the J. Paul Getty Museum**, april 1995, p. 55.
- [3] B. Slansky, **Tehnica picturii. Cercetarea și restaurarea tablourilor**, vol. II, Ed. de Stat pentru Beletistică, Muzeu și Arte, Praga, 1956, p. 282.
- [4] A. Roy (Editor), **Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics**, Vol. 2, Oxford University Press, 1993, pp. 67-81.
- [5] R.L. Feller (Editor), **Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics**, Vol. 1, Oxford University Press, 1986, pp. 141-167.
- [6] I.C.A. Sandu, I. Sandu, C. Luca, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**, vol. II, Ed. Performantica, Iași, 2005.
- [7] I. Sandu, I.C.A. Sandu, M.L. Geaman, **Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale**, vol. IV, Ed. Performantica, Iași, 2007.
- [8] V. Vasilache, I. Sandu, C. Luca, I.C.A. Sandu, **Noutăți în conservarea științifică a lemnului vechi policrom**, Ed. Universitatii Alexandru Ioan Cuza, Iași, 2009.
- [9] I.C.A. Sandu, S. Bracci, I. Sandu, M. Lobefaro, *Integrated Analytical Study for the Authentication of Five Russian Icons (XVI–XVII centuries)*, **Microscopy Research And Technique**, **72**, 2009, pp.755–765.
- [10] M.T. Domenech Carbo, F. Bosch Reig, J.V. Gimeno Adelantado, V. Periz Martinez, *Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation*, **Anal. Chim. Acta**, **330**, 1996, pp. 207–215.

- [11] C. Genestar, C. Pons, *Earth pigments in painting: Characterization and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM- EDS microanalysis*, **Anal. Bioanal. Chem.**, **382**, 2005, pp. 269–274.
- [12] I.C.A. Sandu, M. Helena de Sa, M. Costa Pereira, *Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: A review on different scales of characterization*, **Surface and Interface Analysis**, **43**, (8), 2010, pp. 1134–1151.
- [13] I. Sandu, **Identificarea materialelor picturale**, Ed. Performantica, Iași, 2007.
- [14] S. Pruteanu, I. Sandu, V. Vasilache, L.G. Gherman, I.C.A. Sandu, R.A. Cristache, *Integrated Analytical Study for the Evaluation of Cleaning Effectiveness on Old Wood Romanian Icons*, **PRO LIGNO**, **9**, 4, 2013, pp 242-250;
- [15] S. Pruteanu, L.G. Gherman, I. Sandu, M. Hayashi, D.G. Cozma, V. Vasilache, I.C.A. Sandu, *Ecological Materials Used in Preservation and Restoration on New Wood*, **PRO LIGNO**, **9**, 4, 2013, pp. 265-275;
- [16] A.M. Budu, S. Pruteanu, I. Sandu, V. Vasilache, *Investigation Methods and Techniques for Analysis of Panel Paintings State of Conservation*, **The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX. Metalurgy and Materials Science**, Special Issue, 2013, pp. 191-196;
- [17] I.B. Castineyra., I. S. de la Vina Ferrer, M. San Andres Moya, *Fundamentos y antecedentes de la utilización de enzimas en tratamientos de limpieza*, *PH: Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, **13**, 53, 2005, pp. 24-34.
- [18] P. Cremonesi, *Uso dei Solventi organici nella pulitura di opere policrome*, **I Talenti - Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro**, caps. 7, 8, Seconda Edizione, Il Prato, Padova, 2004.
- [19] A. Cremonesi, L. Curti, S. Fallarini, et al. (2000), *Preparazione e di utilizzo Geluri de solvent, Reagenti pe pulitura di opere policrome*, **Progetto Restauro**, **15**, 6, 1999, pp. 25-33.
- [20] Keune, K., (2005), *Binding medium, pigments and metal soaps characterized and localized in pain cross-section*, **PhD Thesis**, University of Amsterdam, MOLART Series, AMOLF, Amsterdam, 2005, pp. 128-132.
- [21] R. Bellucci, P. Cremonesi, *L' uso dei tensioattivi nella conservazione e nel restauro dei Dipinti*, **Kermes**, **24**, p.55-74.
- [22] E. Bonaccini, P. Cremonesi, *Preparazione e utilizzo di gel chelanti, reagenti per la pulitura di opere policrome*, **Progetto Restauro**, Il Prato, Padova, **19**, 6, 2001, pp. 11-21.
- [23] L. Borgioli, P. Cremonesi, **Le Resine sintetiche usate nel**

trattamento di opere policrome, Il Prato, Saonara, 2005.

- [24] N. Buttazzoni, A. Casoli., P. Cremonesi, P. Rossi. *Preparazione e utilizzo di gel enzimatici, reagenti per la pulitura di opere policrome*, **Progetto Restauro**, Il Prato, Padova, 16, 10, 2000, pp. 11-19.
- [25] C. Cannizzaro, P. Cremonesi, L. Franceschini. *Preparazione e utilizzo di Resin Soaps, reagenti per la pulitura di opere policrome*, **Progetto Restauro**, Il Prato, Padova, 14, 3, 2000, pp. 31-40.
- [26] P. Cremonesi, L'Uso di Tensioattivi e Chelanti nella Pulitura di Opere Policrome, **I Talenti - Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro**, cap. 10, Seconda Edizione, Il Prato, Padova, 2004.
- [27] P. Cremonesi. *L'uso degli enzimi nella pulitura di opere policrome*, **I Talenti - Metodologie, tecniche e formazione nel mondo del restauro**, cap. 4, Seconda Edizione, Il Prato, Padova, 2002.
- [28] P. Cremonesi, *Un Approccio Metodologico alla Pulitura dei Dipinti, Lo Stato dell'Arte. Conservazione e restauro, Confronto di Esperienze*, atti del I Congresso Nazionale, IGIIC, IGIIC, Torino, 2003, pp. 100-109.
- [29] P. Cremonesi, **Materiali e metodi per la pulitura di opere policrome**, Ed. PHASE, Bologna, 1997

STREETBALL BOARD AND A NEW GAME TWIZBALL

Pantelimona MIHOC¹, Ion SANDU¹, Cezar HONCERIU¹,
Marin CHIRAZI¹, Andrei Victor SANDU²

¹Alexandru Ioan Cuza University of Iasi, 700506, Iasi, Romania

²Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, 700050, Iasi, Romania

Abstract: *This article concerns about promoting a new game, streetball's successor, the subject of a patent. Thus, we propose a board similar to streetball game and a new game - twizball used in training, competitions and various leisure activities. The game borrows technical elements of basketball, combines it with the streetball rules but comes with new features such as changing the shape and size of the playing area and the introduction of a double-board, a sandwich type board. Twizball brings several new features and benefits: increases the spectacular vision about the game, can lead to diversification of domain specific technical elements and processes, can complement the sports hall facility thereby increasing the intensity of physical education lessons.*

Keywords: basketball, streetball, double-board, a new game of streetball's type

1. Introduction

Proposed new game - twizball - starts from the necessity of developing the traditional sports along with current modern society, to improve exercise capacity, intellectual and body aesthetics. Streetball game is highly appreciated nowadays, which influenced us to bring an element of novelty, a diversification of the game. Regarding the game of streetball [1] both teams throw at the same board, the game being carried out in the half field related to the board, with the main rule of the game, first getting the ball out of the semicircle at 6.25 m, and then it can get points by shooting. Boards for the two types of games [2-4], have the disadvantage that the teams develop precise tactical schemes and transition routes in attack and defense, leading to the phenomenon of „super” tactics, these phases often encountered in the case of basketball where the phenomenon is supported by the large distance between boards [5]. Twizball has the merit of changing the traditional tactics of the game, by the fact that the ball can be thrown in any of the two boards, which are disposed back to back.

2. Brief description of twizball game and benefits

The length of a twizball game reaches two halves of 15 minutes of actual play. The two teams on the court shall be submitted with five players each who are no longer required by regulation to walk a distance to bring out the ball from the semicircle, then to reach the scoring board, the basic rule here is that after a rebound defenders must carry a minimum of three passes before they can shoot the ball to the basket, which leads to a better movement within the court.

The play area is circular, fitting a normal playing court diameter being equal to its width.

The circle of employment in basketball, with a diameter of 3.60 m is called here "base-circle" and has the merit to shoot a free throw due to an occurred foul. Players are able to choose the manner of shooting, depending on preference and technics acquired. The first option could be: under the panel on the line that represent the projection of transversal diameter of the ring on the floor with his back to the panel where the foul occurred without moving the feet on the ground, hook shot. This throw is worth one point. A second possibility is this one: at edge of the base-circle from side, over the head shot - this throw is worth two points. For the foul conducted outside the base-circle, depending on the severity established by referee can be given either free throw from the edge of the base-circle, or throw-in.

Also, the "base-circle" is used for applying the rule of three seconds in basketball.

When a team scores, the ball will return to the other team opposite side line to where it was scored.

The advantages of this new panel and therefore the proposed game make it an attraction for those who want to try a new physical activity. Among the advantages we mention the opportunity to play it on existing grounds and minimum cost of achieve and installation. As a folding system, it doesn't hinder the activity of other games in the sports hall where it will be placed, moreover, can lead to increased intensity of physical education lessons. Also, the game may result in the development of new tactical schemes compared to streetball or basketball, an increase in the intensity of the actions performed under the panel, the spectacular increase by the fact that defenders have to intuit at which panel the ball will be thrown, fact given by the short distance between the two boards. At the same time, the game allows the opportunity to double score, improving the capacity of imagination and individual players technique. Example supporting this we

mention carrying out interesting actions under the panels lead on the feint of throwing to one of the panels, but throwing is performed on the other panel. Twizball can result in diversifying basic techniques used in traditional game of basketball. It can also lead to the diversification of individual and collective technical and tactical resources both attack and defense.

3. Example of embodiment

Below is an example of embodiment of the double-board and a new game streetball type.

The board that twizball uses comprises two basketball boards placed back to back, joined together by a rigid metal frame, attached to the tipping system mounted on the center of the sports hall ceiling above the center line of the court.



Fig. 1. Side view of double-board



Fig. 2. Marking and positioning of double-board in the playing field for twizball

4. Conclusions

The novelty of twizball make it an attraction for those interested in developing a physical activity enjoyable and demanding at the same time. In order to play twizball it must be installed first in the sports hall a double-board that has the advantage that the tipping system and lifting at the ceiling allow the release of the playing surface in order to pursue other sports games. For increasing complexity of actions in the game both in attack and in defense the game of twizball uses a single board such as in streetball game, but with the rules in basketball; there is no need taking the ball outside the semicircle of 6.75 m, and it comes as an alternative to traditional basketball, which increases the spectacular vision about the game by the emergence of technical and tactical elements of higher speed; therefore twizball lasts two rounds of 15 minutes of actual play, each team shall be composed of five players, and the basic rule being that, after a rebound, defenders must carry a minimum of three passes before they could throw at one of the two baskets.

References

- [1] http://www.fim-mdu.info/infpaket/%D0%A1%D0%B1%D0%BE%D1%80%D0%BD%D0%B8%D0%BA_2013.Pdf#page=183
- [2] Y. Jiang, *Height adjusting basketball stand has roller that is set with curved plate, and spring that is arranged between two horizontal supporting rods*, **Patent CN202666338-U**.
- [3] P. Mazier et al., *Parallelogram mechanism for deploying/retracting basketball panel* **Patent FR2766729 (A1)**.
- [4] X. Zhang, *Double-backboard basketball stand*, **Patent CN203139561 (U)**.
- [5] W. Bauer, *Basketball method*, **Patent US4171808(A)**.

EFFECT OF TEMPERATURE AND TIME ON DRYING PROCESS OF THE CARROT (*Daucus carota*) AND PARSNIP (*Pastinaca sativa*)

Claudia COBZARU^{1*}, Genoveva BORDEIANU²,
Corina CERNĂTESCU¹, Adriana MARINOIU³

¹“Gheorghe Asachi” Technical University of Iași, Faculty of Chemical Engineering and Environmental Protection D. Mangeron, 71, 70050, Romania.

²Technical College “Danubiana” Roman, Neamt.

³National R D. Institute for Cryogenics and Isotopic Technologies- ICIT, 4 Uzinei St., Rm Valcea.

*e-mail:ccobzaru@yahoo.com

Abstract: *The by microwave drying is a rapid dehydration technique that can be applied to vegetables. The advantages of by microwave drying include the following: shorter drying time, improved product quality and flexibility in producing a wide variety of dried products. In case of vegetables namely carrots and parsnips the by microwave drying is very profitable because a high percentage of dry substance is obtained in short time.*

Keywords: microwave drying, vegetables, carrots, parsnip

1. Introduction

Carrots (*Daucus carota*) and parsnips (*Pastinaca sativa*) belong to the Umbelliferae (the carrot family). This family includes other vegetables such as celery, celeriac, parsley and several herbs. Both carrots and parsnips originated in the Mediterranean area and were used over 2000 years ago. Both are botanically biannual plants which were first used as medicines and then became popular as food crops-parsnips in the 16th century in Europe and the orange carrot in the 17th century in Holland. The edible part of these plants is an enlarged taproot [1].

The carrot and parsnip are two of the most used vegetables in food as raw materials for juice, salads or cooked vegetable, sweet dishes, product type Vegeta, etc.

The carrot (*Daucus carota*) is a root vegetable, usually orange, purple, red, white or yellow in color, with a crisp texture when fresh [2]. It is an excellent source of β -carotene, a precursor of vitamin A, which protects cells from free radicals which may damage the basic cell structure

[3, 4]. Carrot is rich in antioxidants like α -carotene, β -carotene, phytochemicals, glutathion, calcium, phosphorus and is consumed as versatile vegetable with excellent source of calcium pectate, an extraordinary pectin fiber that has the cholesterol lowering properties [5].

The parsnip is similar in appearance to the carrot except for its light yellow or off white color. Unlike the carrot, the parsnip does not contain β -carotene, but is a good source of vitamin C and potassium. The parsnip has a sweet and nutty flavor with a celery-like aroma. Parsnip roots have a high content of dietary fibers. Some studies reported values of 4.7–4.9% (wet basis) dietary fibers in parsnip [6, 7]. This property is of high interest because there is an increased demand of fiber intake in the daily diet in the Western countries. A parsnip is more nutritious than its relative, the carrot.

These vegetables maintain their nutritional properties through different methods of conservation, namely: preserving with salt, drying, freezing, natural and artificial acidification, etc. From those methods, the most used one is the drying method and within it the most used is drying with hot air.

As compared to fresh vegetables which can be kept for few days only under ambient conditions, the dry products can be stored for months or even years without appreciable loss of nutrients. Drying of vegetables also reduces the bulk weight thus facilitating ease of transportation. In some cases drying may lead to a considerable reduction in volume and hence reduction in storage space requirements.

Major disadvantage of hot air drying of foods are low energy efficiency and lengthy drying times. Because of the low thermal conductivity of food materials, heat transfer to the inner sections of foods during conventional heating is limited. The desire to eliminate this problem, prevent significant quality loss, and achieve fast and effective thermal processing has resulted in the increasing use of microwaves for food drying [8].

Microwave drying is rapid, more uniform and higher energy efficient when compared with conventional hot air drying [9]. Comparative with other drying processes, microwave drying can significantly shorten the drying process due their advantages: adjustment of energy absorption level by the wet products automatically-moisture-leveling effect of microwaves; possible selective heating of the interior portions microwave focusing effect; rapid energy dissipation throughout the material; relatively minor migration of water-soluble constituents; lower product temperatures in combination with vacuum and more efficient drying in the falling rate period [9-11].

Several fruits and vegetables have been successfully dried in microwave-vacuum like: cranberries [12], carrot slices [13], potato slices

[14], grapes [15], apples and mushrooms [16], ginseng roots [17], apples [18] and blueberries [19].

These considerations justify the opportunity of our study, where we propose to investigate the effect of temperature and time on dry process of the carrot and parsnip.

2. Materials and Methods

The carrots and parsnips were washed and cleaned. Previous to drying, they were sliced to pieces with 2 cm length, 1 cm width and 0.5 cm thickness. Also slices with the same length and width as previously mentioned, but 1 cm thick have been cut. Drying process occurred in the oven for 3 hours, using two temperatures: 30° and 60°C.

Firstly, 3 samples of vegetal material 0.5 cm thick have been dried at 30°C, the samples being weighted after each hour. The same protocol has been used for 0.5 thick material samples dried at 60°C and, respectively 1 cm thick samples dried at 30° and 60°C.

The amount of the dry substance was calculated according to the literature using the following formula [20]:

$$u \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100$$

m_0 - the weight of empty flask, in gram;

m_1 . the weight of flask with vegetable before drying process, in gram;

m_2 . the weight of flask with vegetable after drying process, in gram;

3. Results and Discussion

In order to investigate the effect of the drying time, we have dried samples of carrot and parsnip with 0.5 and 1 cm thickness for 3 hours at 30°C. The experimental data of the drying process at 30°C for the both samples with 0.5 cm thickness are presented in Table 1.

From the data presented in Table 1 it could be concluded that the amount of dry substance for the two samples of vegetables 0.5 cm thick, dried for 3 hours at 30°C dramatically increase up to 23.89% for carrot and 27.77% for parsnip, respectively. The same effect is registered for drying 1 cm thick vegetable samples (Table 2).

Table 1. The experimental data of the drying process at 30°C for the both samples with 0.5 cm thickness.

Vegetables	Time, (h)	Weight of sample*, (g)	Weight of humidity, (g)	Dry substance, (%)
Carrot	1	2.93	0.23	7.84
	2	2.93	0.28	9.55
	3	2.93	0.7	23.89
Parsnips	1	3.42	0.48	14.03
	2	3.42	0.92	26.90
	3	3.42	0.95	27.77

* before drying process at 30°C.

Table 2. The experimental data of the drying process at 30°C for the both samples with 1 cm thickness.

Vegetables	Time, (h)	Weight of sample*, (g)	Weight of humidity, (g)	Dry substance, (%)
Carrot	1	5.13	0.42	8.18
	2	5.13	1.08	21.05
	3	5.13	1.19	23.19
Parsnips	1	4.8	0.72	15
	2	4.8	1.09	22.70
	3	4.8	1.22	25.41

* before drying process at 30°C.

Also, the both samples with 0.5 and 1 cm thickness are dried at 60°C. The experimental data are presented in Table 3.

Table 3. The experimental data of the drying process at 60°C for the both samples with 0.5 cm thickness.

Vegetables	Time, (h)	Weight of sample*, (g)	Weight of humidity, (g)	Dry substance, (%)
Carrot	1	2.93	1.64	56.65
	2	2.93	1.73	59.04
	3	2.93	2.15	73.37
Parsnips	1	3.42	1.38	40.35
	2	3.42	1.5	43.85
	3	3.42	1.6	46.78

* before drying process at 60°C.

According to the data presented in Table 3 it is observed that by drying vegetables with 0.5 thickness at 60°C the amount of dry substance highly increase with drying time, up to 73.37% for carrot and 46.78% for

parsnip. The same effect occurs for the vegetable samples 1 cm thick dried at the same temperature (Table 4).

Table 4. The experimental data of the drying process at 60°C for the both samples with 1 cm thickness.

Vegetables	Time, (h)	Weight of sample*, (g)	Weight of humidity, (g)	Dry substance, (%)
Carrot	1	5.13	1.99	38.79
	2	5.13	2.87	55.94
	3	5.13	4.23	82.45
Parsnips	1	4.8	2.28	47.50
	2	4.8	2.53	52.70
	3	4.8	3.24	67.50

*before drying process at 60°C.

In order to investigate the effect of drying time, we have dried slides of carrot and parsnip with thickness 0.5 and 1 cm for 24 hours at ambient temperature. The experimental data are presented in Table 5.

Table 5. The experimental data of the drying process at ambient temperature for the both samples with 0.5 and 1 cm thickness.

Vegetables	Thickness, (cm)	Weight of sample*, (g)	Weight of humidity, (g)	Dry substance, (%)
Carrot	0.5	2.93	1.09	37.20
	1.0	5.13	1.68	32.74
Parsnips	0.5	3.42	0.75	21.92
	1.0	4.8	1.38	28.75

*before drying process at ambient temperature.

From Table 5 data could be observed the fact that after 24 hours the values obtained for the dry substance are the same for both thickness of the vegetal samples dried at 30°C, the exception being carrot where the amount of dry substance is much higher, probably due to the vegetal materials texture.

It is well known that drying process aims to obtain a product with a higher amount of dry substance, thus the material being suitable to be stored for longer periods of time without developing microorganisms. According

to the experimental data we could affirm that both the temperature and the drying time have great influence over the drying process of vegetables in the oven. Moreover, drying process in the oven is advantageous comparing it with drying at room temperature because a high amount of dry substance is obtained in a relatively short periods of time.

4. Conclusions

In this paper we studied the influence of temperature and time over drying process for the vegetable materials in the oven. In case of the carrots and parsnips the drying by microwave is very profitable because a high percentage of dry substance is obtained in short time. It has been observed that higher temperature means shorter times required to completely dry the vegetables. Also, the carrot has a higher content of dry substance than the parsnip, probably due to its consistency.

References

- [1] * * *, **Carrots and Parsnip Atlantic Provinces Vegetable Crops, Guide to Pest Management**, 2005, distributed by: Farm Extension Services, P.E.I. Department of Agriculture, Fisheries and Aquaculture.
- [2] N. Kumar, B.C. Sarkar, H.K. Sharma, *Development and characterization of extruded product of carrot pomace, rice flour and pulse powder*, **African J. Food Sci.**, **4**(11), 2010, pp. 703-717.
- [3] N. Demir, J. Acar, B.K. Savas, *Effect of storage on quality of carrot juice produced with lactofermentation and acidification*, **Eur. Food Res. Technol.**, **218**, 2004, pp. 465-468.
- [4] K.Y. Yoon, M. Cha, S.R. Shin, K.S. Kim, *Enzymatic production of a soluble-fiber hydrolyzate from carrot pomace and its sugar composition*, **Food Chem.**, **92**, 2005, pp. 151-157.
- [5] M. Kaur, H.K. Sharma, J. Bala, *Kinetic changes in quality attributes of stored carrot-pineapple blended juice*, **Indian Food Pack.**, **66**(5), 2012, pp. 32-43.
- [6] I.R. Siddiqui, *Studies on vegetables: Fiber content and chemical composition of ethanol-insoluble and-soluble residues*, **Journal of Agric. Food Chem.**, **37**(3), 1989, pp. 647-650.

- [7] D., Southgate, *Appendix. Table a.3. CRC Handbook of Dietary Fiber in Human Nutrition*, (Editor: G.A. Spiller), 3rd edition, CRC Press, California, 2001.
- [8] J. Wang, J.S. Wang, Y. Yu, *Microwave drying characteristics and dried quality of pumpkin*, **Inter. J. Food Sci. Tech.**, **42**, 2007, pp. 148-156.
- [9] H. Feng, J. Tang, *Microwave finish drying of diced apple in a spouted bed*, **J. Food Sci.**, **63**, 1998, pp. 679-683.
- [10] H.H. Nijhuis, H.M. Topping, S. Muresan, D. Yuksel, C. Leguijt, W. Kloek, *Approaches to improving the quality of dried fruit and vegetables*, **Trends in Food Sci. Tech.**, **9**, 1998, pp. 13-20.
- [11] E. Topping, E. Esveld, I. Scheewe, R. van den Berg, P. Bartels, *Osmotic dehydration as a pre-treatment before combined microwave-hot-air drying of mushrooms*, **J. Food Eng.**, **49**, 2001, pp. 185-191.
- [12] J. Yongsawatdigul, S. Gunasekaran, *Microwave-vacuum drying of cranberries: Part II. Quality evaluation*, **J. Food Process. Preserv.**, **20**, 1996, pp. 145-156.
- [13] T.M. Lin, T.D. Durance, C.H. Scaman, *Characterization of vacuum microwave air and freeze dried carrot slices*, **Food Res. Inter.**, **31**, 1998, pp. 111-117.
- [14] M. Bouraout, P. Richard, T. Durance, *Microwave and convective drying of potato slices*, **J. Food Proc. Eng.**, **17**, 1994, pp. 353-363.
- [15] T.N. Tulasidas, G.S.V. Raghavan, E.R. Norris, *Effects of dipping and washing pre-treatments on microwave drying of grapes*, **J. Food Proc. Eng.**, **19**, 1996, pp. 15-25.
- [16] T. Funebo, T. Ohlsson, *Microwave-assisted air dehydration of apple and mushroom*, **J. Food Eng.**, **38**, 1998, pp. 353-367.
- [17] G. Ren, F. Chen, *Drying of American ginseng panax quinquefolium roots by microwave hot air combination*, **J. Food Eng.**, **35**, 1998, pp. 433-443.
- [18] F. Prothon, L.M. Ahrne, T. Funebo, S. Kidman, M. Langton, I. Sjöholm, *Effects of combined osmotic and microwave dehydration of apple on texture, micro-structure and rehydration characteristics*, **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, **34**, 2001, pp. 95-101.
- [19] Feng H., Tang J., Mattinson D.S., Fellman J.K. *Microwave and spouted bed drying of frozen blueberries: the effect of drying and pretreatment*

methods on physical properties and retention of flavor volatiles, **J. Food Proces. Preser.**, **23**, 1999, pp. 463-479.

- [20] C. Banu, **The Book of Food Industry. General Aspects**, Publishing House ASAB, Bucharest, 2008.

STUDIUL ARTEFACTELOR CERAMICE PRIN TEHNICI COMPLEMENTARE

Vasile PELIN¹, Viorica VASILACHE^{1*}, Ion SANDU¹,
Otilia MIRCEA², Ion Gabriel SANDU³

¹Universitatea „Al. I. Cuza” Iasi, Platforma ARHEOINVEST, Blvd. Carol I, Nr. 11, 700506, Iasi, Romania

²Muzeul de Istorie Roman, Str. Cuza Vodă, Nr. 19, Roman, România

³Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iasi, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor D. Mangeron, Nr. 61A, 700050, Iasi, Romania

*e-mail: viorica_18v@yahoo.com

Abstract: *Lucrarea prezintă implicarea tehnicilor de microscopiei optice (OM), microscopie electronică de scanare (SEM) cuplată cu spectrometria de raze X (EDX) și micro-FTIR în investigarea artefactelor arheologice din ceramică. Astfel, este evidențiat rolul fiecărei tehnici în vederea stabilirii unor caracteristici arheometrice și ceramologice ale fragmentelor ceramice.*

Keywords: artefacte din ceramică, MO, SEM-EDX, micro-FTIR

1. Introducere

Fragmentele ceramice descoperite în săpăturile arheologice sunt cele mai comune urme materiale, iar prin analiza acestora obținem date importante cu privire la natura chimică, microstructura și dispunerea elementelor mineralogice, temperatura, durata și tipul de ardere, modul de utilizare, traseul parcurs de la punerea în operă până la descoperire (cu fixarea contextelor), starea de conservare și alte caracteristici arheometrice și ceramologice [1-3].

Proprietățile ceramicii vechi diferă, chiar în cazul utilizării aceleiași argile, în funcție de complexitatea obiectului realizat, de temperatura, durata și cantitatea de oxigen prezentă în timpul arderii, de modul/gradul de utilizare și de condițiile de zacere în situl arheologic.

Pentru studierea artefactelor din ceramică, de obicei se apelează la metode de investigare nedestructive sau paradestructive, neinvazive, care

permit operarea directă pe obiect, cum ar fi: analiza vizuală cu instrumente de mărit, reflectografia, profilometria, colorimetria prin reflexie, radiografia etc. De cele mai multe ori sunt necesare o serie de informații de natură chimică, mineralogică și cristalografică care necesită analize ale structurilor interioare (în spărtură și în secțiune stratigrafică sau sub formă de pudrete). Cele mai moderne metode din grupul cu prelevare și prelucrare de probe sunt cele care implică tehnici interdisciplinare în sistem de coasistare sau coroborare, ca de exemplu: MO, SEM-EDX, micro-FTIR, micro-Raman, Gaz-cromatografia pirolitică cuplată cu Spectrometria de masă și altele [3].

În lucrare vor fi prezentate trei tehnici de investigare (MO, SEM-EDX și μ -FTIR) a unor fragmente ceramice în vederea stabilirii unor caracteristici arheometrice, legate de natura materialelor și procesele de ardere.

2. Microscopia optică

Implicarea microscopiei optice în investigarea fragmentelor din ceramică descoperite în siturile arheologice ne ajută în stabilirea microstructurii și dispunerii elementelor mineralogice, a stării de conservare și a altor caracteristici arheometrice și ceramologice [4-8].

Observațiile în lumină polarizată permit determinarea: culorii, dimensiunii și formei cristalelor, prezența incluziunilor, urmelor de clivaj și/sau a tipului de fractură etc.

În funcție de zona și modul de formare, compoziția argilelor variază fiind compuse din două fracțiuni distincte, mineralele argiloase (caolinit, illit, montmorilonit) și componenta degresantă naturală (cuarț, muscovit, feldspat). Raporturile de concentrații diferite a componentelor influențează calitatea produsului ceramic finit.

Prezența oxizilor de fier conferă argilei o nuanță roșie, o cantitate mare de alumină nuanțe gălbui, iar o culoare albă indică prezența carbonaților de calciu în exces sau a caolinitului și absența oxizilor de fier. În urma proceselor de transport și sedimentare, în compoziția argilelor pot apărea o serie de fracțiuni granulare (praf, nisip) a căror particule influențează direct indicele de plasticitate. Uneori în compoziția unui zăcământ pot fi întâlnite și impurități (calciță, humus, material organic) apărute în urma unor procese secundare care influențează diferite etape ale procesului tehnologic de obținere al ceramicii [3].

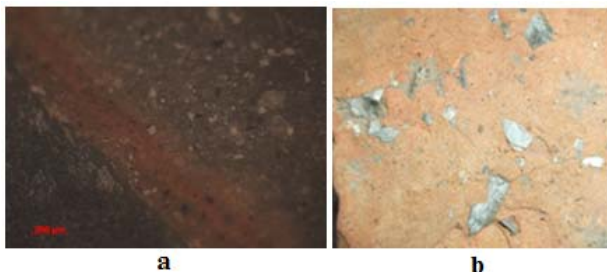


Fig. 1. Prezența incluziunilor în fragmente de ceramică:
a - incluziuni de scoică pisată; b – incluziuni de silex

Prin metoda microscopiei optice în cross-section se poate determina discontinuitatea dintre glazură și ceramică, mai mult, se poate măsura grosimea glazurii și discontinuitatea acesteia. De asemenea, poate fi analizată prezența incluziunilor (Fig. 1a și b), a sărurilor solubile recristalizate intrastructural sau la suprafață (Fig. 2).



Fig. 2. Prezența sărurilor solubile recristalizate intrastructural

3. Microscopia SEM-EDX

Microscopia electronică de scanare (SEM), cuplată cu spectrometria de raze X (EDX), utilizată în investigarea artefactelor din ceramică, permite înregistrarea microfotografiei zonei analizate (Fig. 3a și b), înregistrarea spectrului (Fig. 4) în baza căruia se determină compoziția elementală (în procente de masă și atomice) (Tabelul 1), evidențierea distribuției elementelor structurale de suprafață (maparea elementelor chimice), morfologia elementelor microstructurale și interacțiunile dintre anumite componente de la suprafața pieselor și din secțiune transversală, mergând până la elucidarea unor efecte specifice, cum ar fi: suprastructurările (efectul Liesegang), reformări structurale, modificări alotropice, mineralizări, monolitizări, disoluții, segregări, recristalizări.

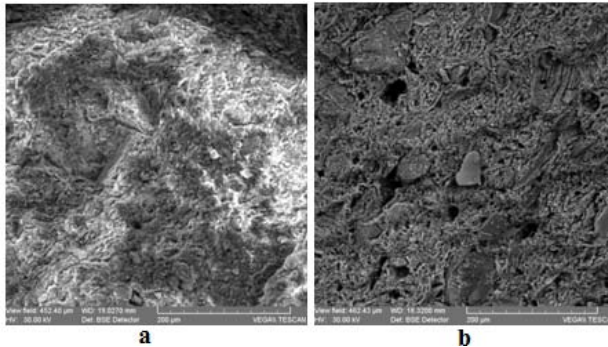


Fig. 3. Microfotografia SEM: a - fragment de ceramică fără incluziuni, b - fragment de ceramică cu incluziuni.

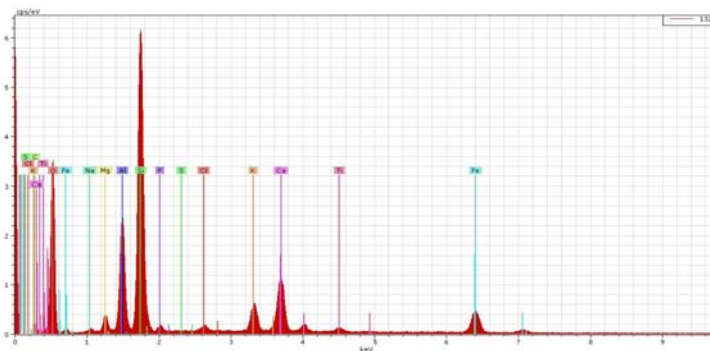


Fig. 4. Spectrul EDX al fragmentului de ceramică fără incluziuni

Tabul 1. Compoziția elementală obținută în baza spectrului EDX din Fig. 4

Element	series	[wt.-%]	[norm. wt.-%]	[norm. at.-%]	Error in %
Silicon	K-series	24.94438	26.01638	19.87745	1.141012
Aluminium	K-series	9.293218	9.6926	7.708494	0.498472
Iron	K-series	4.726977	4.930122	1.894322	0.155236
Calcium	K-series	5.990505	6.247951	3.345242	0.207797
Magnesium	K-series	1.555961	1.622829	1.432759	0.125065
Potassium	K-series	2.477801	2.584286	1.418335	0.107374
Sodium	K-series	0.539807	0.563005	0.525502	0.074964
Phosphorus	K-series	0.511396	0.533373	0.369516	0.053282
Titanium	K-series	0.598497	0.624217	0.279755	0.048119
Carbon	K-series	0.570612	0.595134	1.063241	0.399658
Chlorine	K-series	0.483451	0.504227	0.305192	0.047561
Sulfur	K-series	0.042822	0.044662	0.029887	0.029645
Oxygen	K-series	44.14409	46.04121	61.7503	23.50708
Sum:		95.87952	100	100	

4. Spectroscopia micro-FTIR

Prin analiza micro-FTIR, în baza vibrațiilor caracteristice de grup, se poate stabili natura compușilor din probele de ceramică.

În Figura 5 sunt comparate spectrele a două probe de ceramică (P1 și P2, care au fost analizate prin EDX și s-a constatat că au aceeași compoziție (Tabelul 2).

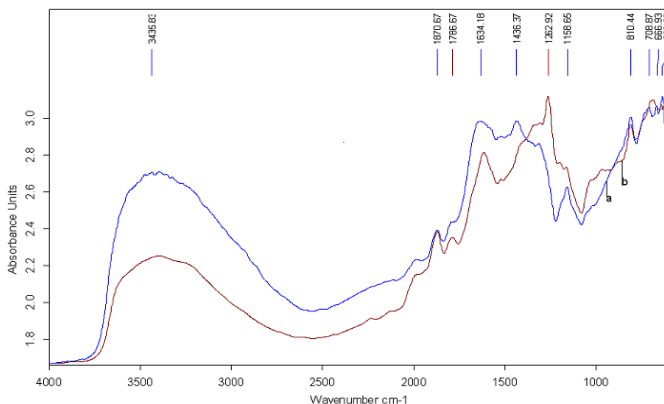


Fig. 5. Spectrele micro- FTIR ale probelor de ceramică:
a – Proba 1; b – Proba 2.

Tabelul 2. Compoziția elementală a probelor de ceramică

Proba	Compoziția elementală –procente de masă												
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Cl	S	C	O
P 1	26,016	9,692	4,930	6,248	1,623	2,584	0,563	0,533	0,624	0,504	0,045	0,595	46,041
P 2	26,953	7,873	5,895	6,416	1,988	1,695	0,676	0,040	0,677	0,008	0,018	1,243	46,519

Se poate observa banda largă cu picul de la 3435cm^{-1} și banda îngustă cu picul de la 1634cm^{-1} , care dovedesc prezența montmorillonitului [9].

Caracteristica distinctivă a spectrului montmorillonit este banda largă de absorbție cuprinsă între 3300 și 3500cm^{-1} . Această bandă tipică, centrată în jur de 3400cm^{-1} este datorată legăturii H-O-H a moleculelor de apă prezente în regiunea dintre straturile de montmorillonit [10].

Benzile înguste cu picurile de la 1870cm^{-1} și 1769cm^{-1} sunt date de prezența silicaților (Si-O) din cuarț. Picurile de la 666cm^{-1} , 810cm^{-1} , 1158cm^{-1} și 1262cm^{-1} sunt corespunzătoare meta-caolinitului, iar picul de la 636cm^{-1} indică prezența de orthoclase feldspat [11, 12].

Picul de la 1436cm^{-1} , care este prezent în proba 1 și absent în proba 2, corespunde calcitului. Acesta există până la 800°C când se descompune în CaO urmând formarea așa-numitei „faze cristaline la temperatură înaltă” din silicații de calciu sau silicații de Ca-Al cum ar fi: gehlenite ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) și anorthite ($\text{CaAl}_2\text{-Si}_2\text{O}_8$) [9, 13-15].

5. Concluzii

Studiul artefactelor din ceramică prin microscopie optică, SEM-EDX și micro-FTIR permite evidențierea naturii chimice a componentelor constructive, microstructura și dispunerea elementelor mineralogice, temperatura și tipul de ardere, modul de utilizare, starea de conservare etc.

Bibliografie

- [1] I. Sandu, V. Cotiugă, A.V. Sandu, V. Vasilache, *Aspecte moderne privind conservarea științifică integrată a artefactelor din ceramică, Proceedings of the International Simpoziu CUCUTENI-5000 REDIVIVUS*, Technical University Press, Chișinău, 2010, pp. 39 - 46;
- [2] I. Sandu, V. Vasilache, V. Cotiugă, I.G. Sandu, *Implicarea tehnicilor SEM-EDX și micro-FTIR în investigarea unor fragmente de ceramică, Proceedings of the International Simpoziu CUCUTENI-5000 REDIVIVUS*, Ed. Palatului Culturii, Iași, 2011, pp. 176-181;
- [3] I. Sandu, V. Vasilache, F.A. Tencariu, V. Cotiugă, *Conservarea științifică a artefactelor din ceramică*, Ed. Universității „Al.I.Cuza”, Iași, 2010.
- [4] L. Ellis, *The Cucuteni – Tripolye Culture*, **BAR International Series**, **217**, Oxford, 1984, pp. 92-114;
- [5] C. Orton, P. Tyers, A. Vince, **Pottery in Archaeology**, Cambridge University Press, 1993;
- [6] A. Bouquillon, *History of pottery*, **Pottery Materials. Processes, Properties and Applications** (Eds. P. Boch, J-C Niepce), ISTE, London, 2007, pp. 29-53;
- [7] D.P.S. Peacock, *Pottery in Roman and Medieval Archaeology*, **Pottery in early commerce: Characterization and Trade in Roman and Later pottery** (ed. D.P.S. Peacock), Academic Press, London, New York, San Francisco, 1977, pp. 21-34;

- [8] R. Drennan, **Statistics for archaeologists: a commonsense approach**, New York, 1996, pp. 29-32.
- [9] R. Ravisankar, A. Chandrasekaran, S. Kiruba, G. Senthilkimar, C. Maheswaran C., Analysis of ancient potteries of Tamilnadu, India by spectroscopic techniques, **Indian Journal of Science and Technology**, **3**(8), 2010, pp. 858-862.
- [10] M.E. Summer, **Hand book of soil science**, University of Georgia, Boca Raton Hondor Press, New York, 1995.
- [11] J.D. Russell, *Infrared methods*, **A hand book of determinative methods in clay mineralogy**, (Ed. Wilson, M.J.), Blackie & Son Ltd, 1987, pp. 133-173.
- [12] V. Ramasamy, G. Suresh, V. Meenakshisundaram, V. Gajendran, *Characterization of minerals and naturally occurring radionuclides in river sediments*, **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, **1**(3), 2009, pp. 140-144.
- [13] R. Ravisankar, A. Rajalakshimi, E. Manicandan, *Mineral characterization of soil samples in and around saltfield area Kelambakkam, Tamilnadu, India*, **Acta Ciencia Indica**, **XXXII**(3), 2006, pp. 341-346.
- [14] R. Ravisankar, *Application of spectroscopic technogies for the identification of minerals from beach rocks of Tamilnadu, India*, **Exploration & Research for Atomic Minerals**, **19**, 2009, pp. 272-276.
- [15] R. Ravisankar, S. Kiruba, P. Eswaran, G. Senthilkimar, A. Chandrasekaran, *Mineralogical characterization studies of ancient potteries of Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopic technique*, **E-Journal of Chemistry**, **7**(S1), 2010, pp. S185-S190.

PLASTERBOARD REINFORCED ON TWO DIRECTIONS WITH HORIZONTAL GAPS PIAGO

Gheorghe COLBU, Dumitru STÂNGACIU

S.C. IGLU S.R.L, Podu-Iloaiei, Iași, România
Palatul Copiilor, Iași, România

Corresponding adress: dcolbu@yahoo.com

Abstract: *The plaster board reinforced on two directions with horizontal gaps, made of densified plaster reinforced on the two directions with pre-stressed fiber glass mesh, longitudinal horizontal gaps, funnel shaped holes made perpendicular to the side surface of the horizontal gaps only on the visible face of the board, sound absorbing material which fills the horizontal gaps, thermal insulation material behind the board new double-layerd board which is destined for interior cladding on the exterior walls, interior cladding of walls and ceilings in public halls audition.*

Keywords: *densified plaster, horizontal gaps, funnel shaped holes , pre-stressed fiber glass mesh, casing, sound absorbing material , thermal insulating material, interior claddings.*

1. Introduction

The plaster board reinforced on two directions with horizontal gaps (patent application no. A/00152 from 24.02.2014) is destined for interior cladding on the exterior walls interior cladding of the walls and ceilings in public halls audition.

The novelty of this board consist of the reinforcing on two rows of prestressed fiber glass mesh , the making of the horizontal holes, the making of the funnel shaped holes perpendicular on the side surface of the horizontal gaps only on the visible face of the board, the placing of the sound absorbing material into the horizontal holes, binding the thermal insulating material on the interior side of the board thus obtaining a new double-layerd board.

2. The making process

The board is made up from a casing with superior and inferior reinforcement centered by spacers made from the same material (fiber glass) all togheter making the casing.

The casing is placed into a wooden or plastic formwork, before the pouring of the densified plaster, both the interior and exterior reinforcement is prestressed on both directions with the help of a blocking device and a stretching device.

Between the two reinforcement (superior and inferior) the formwork is introduced, for the making of the longitudinal horizontal gaps, made of plastic or cooper pipes having a certain diameter, for obtaining the horizontal gaps along the length of the board.

Over the surface of the formwork there are disposed at certain distances supports having a truncated cone shape, after demoulding generating funnel shaped holes only on the visible face of the board allowing the capturing of the sound waves in the sound absorbing mass obtained by filling the horizontal gaps after the demolding, hardening and drying with the sound absorbing material. The fluid densified plaster is poured inside the formwork and it is mixed with the help of a surface vibrator.

After demoulding, hardening and drying, the excess reinforcement remaining from the pretensioning is removed, the thermo insulation made from expanded polystyrene or basalt mineral wool is binded on the soffit of the board creating a new double layered board.

The plaster board reinforced on two directions with horizontal gaps at the pouring is provided with tongue and groove joint and the safety of the gripping on the application surface is made with the help of some special tools made of plastic.

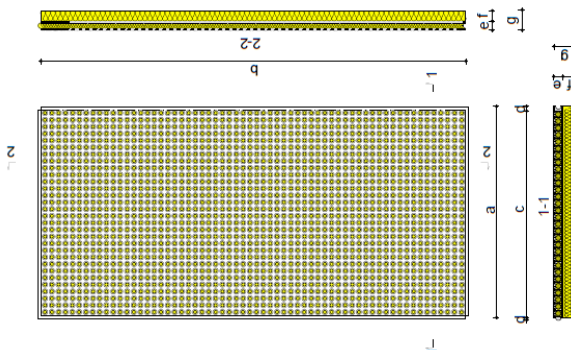


Fig. 1. Plaster board reinforced on two directions with horizontal holes thermal and phonic insulated.

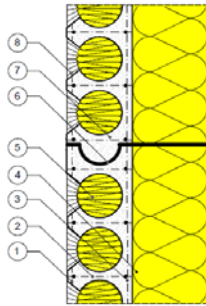


Fig. 2. Detail of board binding

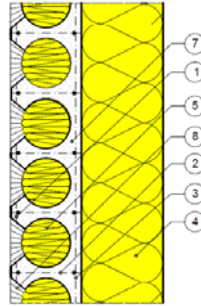


Fig. 3. Field detail board

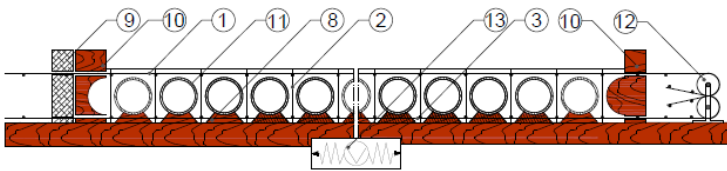


Fig. 4. Detail Formwork

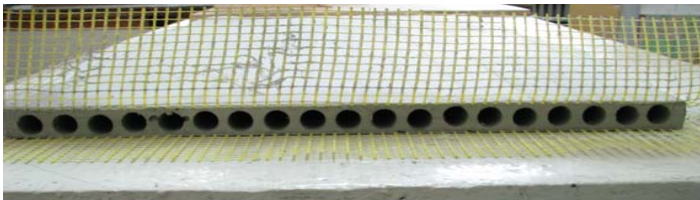


Fig. 5. Plaster board reinforced on two directions, with horizontal gaps



Fig. 6. Reinforced plaster board with horizontal gaps, arrangement of the reinforcement and of the formwork for the making of the horizontal gaps



Fig. 7. Reinforced plaster board with horizontal gaps after the pouring of the densified plaster

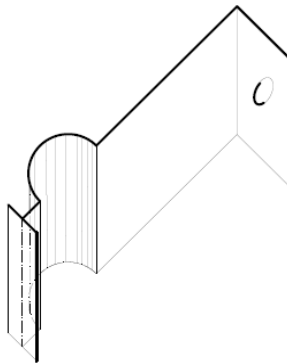


Fig. 8. Detail special gripping device made of plastic

3. Conclusions

The plaster board reinforced on two directions with horizontal gaps with thermal and sound insulating material has the following characteristics:

- Improved sound proofing;
- Improved thermal insulation;
- High mechanical resistance;
- Easy handling and installation.

The plaster board reinforced on two directions with horizontal gaps (PIAGO) filled with sound absorbing material and the binding of the thermal insulation on the soffit is destined for interior cladding on the exterior walls, interior cladding of the walls and ceilings in public halls audition.

References

- [1] A. Ciornei, **Noi elemente de construcții civile din ipsos armat**, Ed. Junimea, Iași, 2004.
- [2] A. Vereș, M. Vasilache, **Elemente de acustică a clădirilor**, Ed. Cermi, Iași, 2002.
- [3] F.S. Merritt, J.T. Ricketts, **Building Design and Construction Handbook**, Sixth Edition, McGRAW-HILL, 2001.
- [4] L. [Groll](#), [L. Judele](#), **Chimie pentru ingineri constructori**, Ed. Societatea Academică Matei-Teiu Botez, Iași, 2007.

- [5] F. Kuznik, G. Kraus, R. Yezou, **Acoustique du batiment**, INSA, Universite de Lyon, 2009.
- [6] D. Ștefănescu, C. Velicu, **Fizica Construcțiilor**, Ed. Societatea Academică Matei-Teiu Botez, Iași, 2009.
- [7] A. Ciornei, **Ingineria Clădirilor**, Ed. Junimea, Iași, 2006.
- [8] E. Ia Iudin, **Izolarea impotriva zgomotelor**, Ed. Tehnică, București, 1968.
- [9] D. Stangaciu, G. Colbu, *Placa din ipsos armat si procedeu de realizare*, **Brevet de invenție: RO126854 data/30.08.2013.**

INFLUENȚA NATURII SUBSTRATULUI ASUPRA COMPORTAMENTULUI HIDROFIL AL UNOR STRATURI SUBȚIRI DE TiO_2

Catalin ADOMNITEI¹, Ion SANDU²,

Dumitru LUCA¹, Diana MARDARE¹

¹"Alexandru Ioan Cuza" University, Faculty of Physics, 11 Carol I Blvd., 700506 Iasi Romania

²ARHEOINVEST Interdisciplinary Platform, "Alexandru Ioan Cuza" University of Iasi, 22 Blvd. Carol I, 700506, Iasi, Romania
dianam@uaic.ro

Abstract: Odată cu descoperirea proprietăților remarcabile pe care le posedă, dioxidul de titan (TiO_2) a început să fie utilizat în diverse aplicații din diferite domenii, două dintre domeniile de interes fiind cel al protecției mediului și cel energetic. În această lucrare ne-am propus să analizăm efectele pe care le poate avea natura substratului asupra proprietăților de hidrofilicitate ale unor straturi subțiri de TiO_2 . În acest scop am depus straturi subțiri de TiO_2 prin tehnica pirolizei spray pe substraturi de sticlă, ITO/sticlă și Si. Straturile astfel realizate au fost supuse analizei structurale cu ajutorul difractometriei de raze X (XRD). Aceasta a scos în evidență prezența fazelor anatas și anatas/rutil în compoziția straturilor depuse pe substrat de sticlă, ITO/sticlă și respectiv Si. Cu ajutorul spectroscopiei cu fotoelectroni de rază X (XPS) a fost determinată compoziția elementală la suprafața acestora. Au fost efectuate măsurători de transmisie optică pentru determinarea lărgimii optice a benzii interzise (E_g) și măsurători ale unghiului de contact pentru studierea proprietăților de hidrofilicitate. Pentru a putea pune în evidență cantitatea grupărilor OH adsorbite la suprafață, responsabile de pariția hidrofilității, au fost efectuate investigații de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR).

Cuvinte cheie: TiO_2 , piroliza spray, proprietăți de hidrofilicitate, XRD, XPS, FT-IR

1. Introducere

Descoperirile făcute în anul 1967 de către Akira Fujishima au dat startul unei noi ere în ceea ce privește studiul materialelor fotocatalitice. Împreună cu alți cercetători, acesta a reușit să descompună apa în cele două componente ale sale, hidrogenul și oxigenul prin utilizarea unei celule electrochimice ce conținea un electrod de Pt și unul de TiO_2 , prin simpla iluminare a acestuia cu radiație UV provenită de la o lampă cu xenon. Acesta a observat separarea la cei doi electrozi a hidrogenului și respectiv a oxigenului. Celula, denumită celulă Honda – Fujishima, a fost prima celulă de fotoliză în care se produce hidrogen și oxigen, fără aplicarea unei

tensiuni din exterior [1]. Investigațiile asupra fotoelectrolizei care au avut loc în special între anii 1970 - 1980 au condus la dezvoltarea fotocatalizei [2]. În ultimii ani, dezvoltarea fotocatalizei a primit o atenție deosebită în special datorită faptului că aceasta este folosită în diferite aplicații din diverse domenii, incluzând în principal domeniul energetic și domeniul protecției mediului. Având la bază această descoperire, oamenii de știință au extins cercetările și asupra altor materiale cum ar fi: ZnO, CdS, SiO₂, SnO₂, Fe₂O₃, etc., [3, 4] reușind să realizeze cu acestea conversia energiei solare în energie chimică, să oxideze sau să reducă diferite substanțe pentru a obține unele produse utile cum ar fi hidrogenul [1, 5, 6], sau să descompună diverși poluanți și bacterii [7, 8] de pe diverse suprafețe, din aer sau apă [9]. Însă, dintre toți acești fotocatalizatori, dioxidul de titan a fost, este și va fi cel mai utilizat datorită proprietăților sale deosebite printre care putem enumera: puterea mare de oxidare [Nosaka et al. - 2004], utilă în descompunerea poluanților organici [9], devine hidrofil în prezența radiației UV [10], are stabilitate chimică ridicată, este dur, este netoxic pentru om sau mediul înconjurător, este transparent în domeniul vizibil al lungimilor de undă și nu în ultimul rând are un cost scăzut. Pe lângă toate aceste beneficii, dioxidul de titan prezintă și un mare dezavantaj, mai exact valoarea largimii optice a benzii interzise, (3,2eV pentru faza anatas) permite fotoexcitarea acestui semiconductor doar cu o radiație având lungimea de undă mai mică de 390 nm (domeniul UV apropiat). Această limitare va scădea eficiența dioxidului de titan, deoarece doar o foarte mică parte din radiația spectrului solar va putea excita acest semiconductor (aproximativ 3%). Pentru ca dioxidul de titan să poată participa la reacțiile fotocatalitice, acesta trebuie iradiat în prealabil cu o radiație incidentă având energia cel puțin egală sau mai mare decât lărgimea optică a benzii sale interzise. Pentru a depăși această limitare, au fost realizate numeroase cercetări asupra sistemelor bazate pe dioxid de titan încercându-se extinderea benzii sale de absorbție spre domeniul vizibil.

Obiectivul principal al lucrării este acela de îmbunătățire a proprietăților de hidrofilicitate - timpi cât mai scăzuți de atingere a stării de superhidrofilicitate și cât mai ridicați pentru revenirea la starea inițială avută înainte de iradiere, ale unor straturi subțiri de TiO₂ pornind în primul rând de la tipul substratului utilizat.

2. Partea experimentală

Am obținut straturi subțiri de TiO₂ prin piroliză spray, depuse pe substraturi de natură diefrită: sticlă, sticlă acoperită cu un strat subțire transparent de oxid de indiu dopat cu staniu (ITO) - de la Merck Balzers și

Si(100)n. Piroliza spray permite obținerea unor straturi cu o suprafață activă mare, dorită în fotocataliză [11].

Soluțiile utilizate pentru obținerea straturilor subțiri de TiO_2 au fost compuse din tetraisopropoxid de titan $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (0,1 mol/L) și acetilacetona AcAc într-o proporție molară de 1:2 în alcool etilic absolut $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (5% apă) [12].

Substraturile de sticlă și Si curățate în prealabil cu alcool în baie de ultrasunete și apoi uscate, au fost plasate concomitent pe suprafața unui cuptor înclinat la un unghi de 55 grade față de orizontală și la o distanță de 18 cm în fața pulverizatorului ce conținea soluția preparată după rețeta de mai sus. Particulele de soluție au fost transportate prin pulverizare cu aer comprimat provenit de la un compresor având un debit de ~ 40 LPM, pe suprafața substraturilor menținute la o temperatură constantă de $\sim 100^\circ\text{C}$. Pulverizarea propriuzisă a constat din 6 serii de pulverizare cu pauze de câte 10 minute între ele. Fiecare serie a fost compusă la rândul ei din pulverizare timp de 10 secunde urmată de 10 secunde pauză, procesul repetându-se de 5 ori până la completarea seriei respective. Atât parametrii de depunere cât și proprietățile soluției utilizate împreună cu termodinamica la interfața dintre picătură și substrat, reprezintă parametri cheie ce pot influența proprietățile straturilor subțiri obținute.

În scopul compactizării și obținerii de straturi policristaline, acestea au fost supuse unui tratament termic. Aplicarea tratamentului termic la straturile subțiri depuse are drept scop trecerea de la faza amorfă la cea policristalină, iar în cazul straturilor cu o cristalinitate redusă, acesta conduce la creșterea dimensiunii cristalitelor [13]. Explicația acestui fenomen este dată de rearanjările care au loc la scară atomică, ceea ce duce la creșterea unor cristalite mai mari și la scăderea suprafeței granițelor granulare.

În cazul nostru, tratamentul termic s-a efectuat cu ajutorul unui cuptor tubular Barnstead F21130-33 și a constat în: încălzirea straturilor obținute cu o rată de creștere a temperaturii cu $2^\circ\text{C}/\text{min}$, până la o temperatură de 450°C , menținerea constantă a acestei temperaturi timp de 60 minute, urmată de răcirea treptată până la temperatura camerei, odată cu cuptorul.

Structura straturilor, a fost investigată prin difractometrie de raze X cu un difractometru SHIMADZU 6000 (radiație CuK_α , 40kV, 30mA). Dimensiunile medii ale cristalitelor de anatas au fost calculate cu ajutorul relației Debye-Scherrer [Klug et. al. 1974]Ș

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{\frac{1}{2}} \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

unde D este dimensiunea medie a cristalitelor; $B_{1/2}$ este semilărgimea picului de difracție măsurată la mijlocul picului de difracție (în radiani), θ este unghiul Bragg, iar λ este lungimea de undă a radiației X ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Spectroscopia cu fotoelectroni de rază X (XPS) a fost utilizată pentru a determina compoziția elementală cât și stările chimice în care se găsesc speciile atomice de la suprafața straturilor subțiri analizate. Spectrul a fost înregistrat cu ajutorul unui instrument de tipul Physical Electronics PHI 5000 VersaProbe echipat cu o sursă monocromatoare de raze X (Al K_{α} - 1586,6 eV). Fotoelectronii au fost colectați la un unghi de împrăștiere de 45 grade.

Studiul proprietăților optice de transmisie pentru straturile depuse pe substrat de sticlă, au fost înregistrate la temperatura camerei, în domeniul vizibil al lungimilor de undă, utilizând un spectrofotometru de tipul CamSpec M501.

Deși având mecanisme diferite, caracteristicile fotocatalitice și cele de hidrofilicitate specifice TiO_2 sunt strâns corelate, de aceea se pot obține informații indirecte despre proprietățile fotocatalitice, plecând de la măsurători de hidrofilicitate [14].

Studiul proprietăților de hidrofilicitate s-a făcut prin măsurarea unghiului de contact între o picătură de apă și suprafața de analizat. Ca lichid pentru studiul suprafețelor am folosit apa bidistilată. Picăturile depuse pe probele de studiat au avut un volum de 0,5 μL , pentru a evita alterarea formei acestora datorită efectelor gravitaționale și pentru a diminua efectele evaporării în timpul măsurătorilor.

Am făcut măsurători ale unghiului de contact la activare, probele fiind iradiate cu lumină UV provenită de la o lampă cu mercur (150W, 1 mW/cm^2) până ce unghiul de contact a scăzut sub valoarea de 10 grade. Măsurătorile au fost făcute la un interval de 3 minute între ele până ce probele au devenit superhidrofile (unghi de contact mai mic de 10 grade).

Pentru a obține informații cu privire la relațiile dintre hidrofilicitate și cantitatea grupărilor hidroxil adsorbite la suprafață au fost făcute analize FT-IR, înainte și după iradiere cu lumină UV, cu ajutorul unui spectrofotometru FT-IR JASCO 660 Plus, în domeniul spectral cuprins între 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} (cu o rezoluție de 4 cm^{-1}).

3. Rezultate experimentale. Discuții.

Măsurătorile de difracție de raze X indică faptul că probele depuse inițial sunt amorfe. Prin tratament termic ele devin policristaline cu faza pură anatas observată în cazul straturilor depuse pe sticlă, ITO/sticlă și un amestec al fazelor anatas/rutil în cazul straturilor depuse pe substrat de Si

(Fig.1). Această distribuție diferențiată a fazelor pusă pe seama tipului de substrat utilizat poate fi explicată pornindu-se de la faptul că în timpul procesului de formare a cristalitelor, mobilitatea adatomilor este influențată de natura substratului, fapt ce favorizează formarea diferitelor faze [15]. Cercetările anterioare au arătat că substratul Si(110)n favorizează formarea fazei rutil în straturile de TiO_2 depuse prin pulverizare catodică reactivă [16, 17].

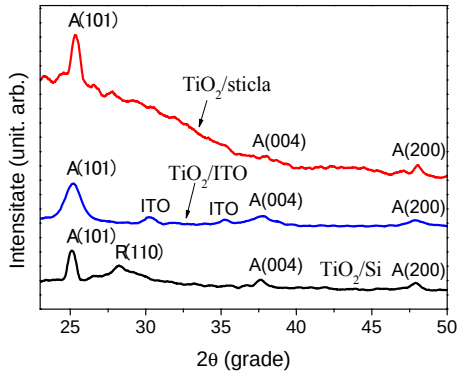


Fig.1. Difractogramele probelor de TiO_2 depuse pe substrat de sticlă și Si

Dimensiunile medii ale cristalitelor calculate cu ajutorul relației Debye-Scherrer (1) cât și procentajul masic al fazei anatas (W_A) calculat cu ajutorul relațiilor date de Spurr [18] luând în considerare cele mai intense picuri: A(101), pentru faza anatas și R(110) pentru faza rutil, sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Dimensiunea cristalitelor fazei anatas $D_{A(101)}$; dimensiunea cristalitelor fazei rutil $D_{R(110)}$; procentajul masic al fazei anatas (W_A) și lărgimea optică a benzii interzise (E_g)

Proba	D_A (nm)	D_R (nm)	W_A (%)	E_g (eV)
$\text{TiO}_2/\text{sticlă}$	12,3	-	100	3,51
TiO_2/ITO	6,5	-	100	3,24
TiO_2/Si	13,2	4,9	60	-

Datele din tabelul 1 confirmă dimensiunile mici ale cristalitelor (< 13nm), indiferent de natura substratului.

Analiza elementelor chimice din compoziția straturilor subțiri depuse pe substrat de Si, realizate cu ajutorul XPS, a scos în evidență

prezența stării de valență Ti^{4+} cu două picuri localizate la valorile energiilor de legătură de 458,5 eV și 458,8 eV, corespunzătoare dubletului $Ti^{4+} 2p_{3/2}$ și $Ti^{4+} 2p_{1/2}$ (Fig.2). De asemenea, această stare de valență Ti^{4+} a fost evidențiată și în celelalte probe analizate.

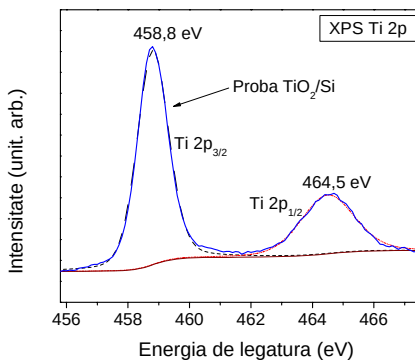


Fig. 2. Spectrul XPS al Ti 2p

Spectrul XPS de înaltă rezoluție pentru picul oxigenului O 1s din compoziția straturilor subțiri depuse pe substrat de Si, sunt prezentate în Fig.3. În urma deconvoluției picului O 1s au rezultat două picuri localizate la valorile energiei de legătură de 530,0 eV (valoare corespunzătoare oxigenului din rețea [19]) și 532,3 eV (corespunzătoare oxigenului adsorbit).

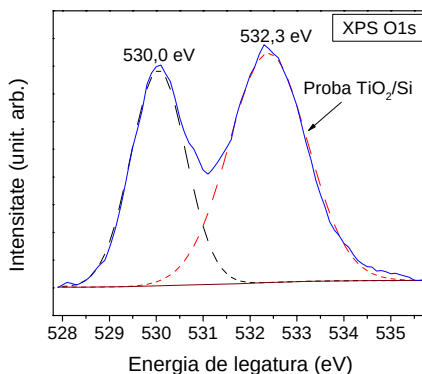


Fig. 3. Spectrul XPS al O 1s

Au fost analizate proprietățile optice de transmisie ale probelor depuse pe substrat de sticlă și ITO/sticlă în intervalul 300 – 900nm (Fig. 4).

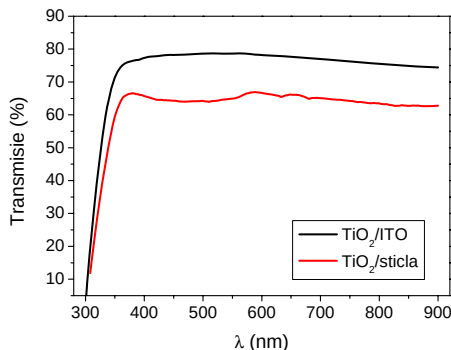


Fig. 4. Spectrele transmisiei pentru probele depuse pe substrat de sticlă și ITO

Din studiul spectrelor obținute după măsurarea transmisiei putem trage concluzia că filmele depuse prezintă o calitate optică destul de ridicată dacă ținem cont de metoda de obținere folosită. Se poate observa o transmisie relativ înaltă în domeniul VIS ($> 70\%$) pentru proba depusă pe substrat de ITO/sticlă.

Lărgimii optice a benzii interzise (E_g) pentru straturile subțiri realizate, a fost studiată prin reprezentarea grafică a $(\alpha h\nu)^{1/2}$ în funcție de energia fotonilor ($h\nu$) (Fig. 5), unde coeficientul de absorbție α , provine din spectrele de transmisie optică ale straturilor subțiri respective. Studiile precedente indică faptul că tranzițiile indirecte permise predomină în cazul straturilor subțiri analizate [20].

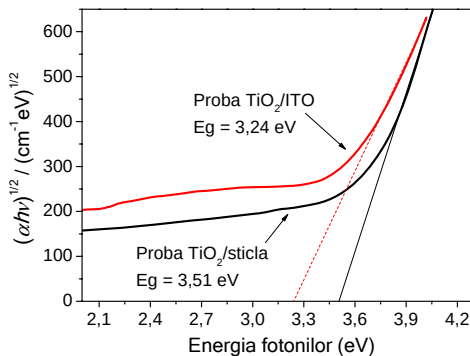


Fig. 5. Spectrul absorbției optice pentru probele depuse pe substrat de sticlă și ITO

Dependența unghiului de contact în funcție de timpul de iradiere cu lumină UV în cazul straturilor subțiri realizate, depuse pe substraturi de sticlă, ITO și Si, este prezentată în Fig. 6.

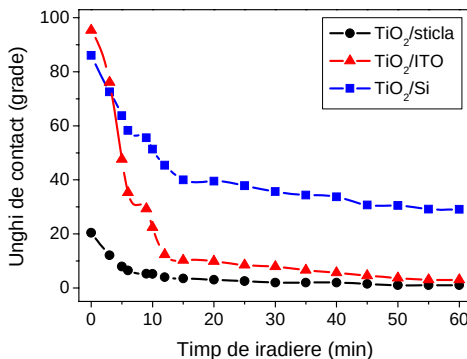


Fig. 6. Valorile unghiului de contact în funcție de timpul de iradiere pentru toate probele analizate

În mod evident se poate observa că hidrofilicitatea suprafeței straturilor subțiri analizate este controlată de către expunerea la UV, rezultând în final unghiuri de contact mai mici de 10 grade (suprafețe superhidrofile) [21] pentru aproape toate probele analizate, excepție făcând proba depusă pe substrat de Si. Înainte de iradiere, toate straturile subțiri supuse analizei aveau suprafețe hidrofile, unghiul de contact inițial depinzând în mare parte de rugozitatea suprafeței [22], cu valori cuprinse între $20 \div 95$. În urma iradierii cu lumină UV, straturile subțiri depuse pe substrat de sticlă și ITO, ajung la starea de superhidrofilicitate cu unghiuri de contact foarte apropiate de zero grade, într-un timp mai mic de 12 minute, excepție făcând proba depusă pe substrat de Si a cărui unghi de contact nu a scăzut sub valoarea de 29 grade. O explicație a acestui comportament poate fi dată pe seama diferențelor dintre compoziția fazelor pentru probele analizate: straturile subțiri depuse pe substrat de sticlă și ITO, au în compoziție doar faza anatas, în timp ce straturile depuse pe Si prezintă atât faza rutil cât și anatas. Există numeroase dezbateri în literatura de specialitate cu privire la performanțele fotocatalitice și de hidrofilicitate

dintre fazele anatas și rutil din compoziția TiO_2 , fiind recunoscut faptul că faza anatas este superioară fazei rutil din punct de vedere al proprietăților fotocatalitice și de hidrofilicitate [23]. Cu toate acestea există și rapoarte care prezintă rolul benefic al unui amestec de faze rutil/anatas în reducerea recombinărilor dintre purtătorii de sarcină [24, 25].

O remarcă specială se poate face în cazul probei depusă pe substrat de ITO la care s-a observat o scădere pronunțată unghiului de contact de la o valoare inițială de ~ 90 grade, până la valoarea de 10 grade într-un timp mai mic de 12 minute de iradiere cu lumină UV [26-30].

Analiza FT-IR realizată pe probele studiate scoate în evidență legătura dintre cantitatea grupărilor adsorbite la suprafața straturilor și caracterul hidrofil al acestora susținând superioritatea straturilor de TiO_2 depuse pe ITO în specila față de cele depuse pe Si.

4. Concluzii

Straturi subțiri policristaline de TiO_2 depuse pe substraturi de natură diferită prin tehnica pirolizei spray, au fost obținute prin aplicarea unui tratament termic adecvat.

Straturile subțiri depuse pe substrat de sticlă și ITO prezintă proprietăți de hidrofilicitate remarcabile (unghiuri de contact foarte apropiate de zero grade într-un timp mai mic de 12 minute de iradiere UV), lucru datorat prezenței fazei anatas, în timp ce straturile depuse pe substrat de Si au performanțe mai scăzute (unghiuri de contact cu valori de ~ 29 grade).

Din studierea relațiilor ce au loc între proprietățile de hidrofilicitate și cantitatea de grupări hidroxil adsorbite la suprafață cu ajutorul FT-IR, înainte și după iradiere, s-a observat superioritatea fazei anatas în ceea ce privește aceste proprietăți de hidrofilicitate.

Bibliografie

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*, **Nature**, **238**, 1972, pp. 37-38.

- [2] A. Heller, *Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells*, **Acc. Chem. Res.**, **14**, 1981, pp. 154-162.
- [3] M. Umar, H.A. Aziz, *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*, *Environmental Sciences*, **Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment**, Chapter 8, 2013, pp. 195–208.
- [4] V.D. Novruzov, E.F. Keskenler, M. Tomakin, S. Kahraman, O. Gorur, *Effects of ultraviolet light on B-doped CdS thin films prepared by spray pyrolysis method using perfume atomizer*, **Applied Surface Science**, **280**, 2013, pp. 318-324.
- [5] A. Kudo, Y. Miseki, *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting*, **Chem. Soc. Rev.**, **38**, 2009, pp. 253-278.
- [6] K. Maeda, *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: history and recent developments*, **J. Photochem. Photobiol., C** **12**, 2011, pp. 237-268.
- [7] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, *Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders*, **FEMS Microbiol. Lett.**, **29**, 1985, pp. 211-214.
- [8] R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota, A. Fujishima, *Photokilling of malignant cells with ultrafine TiO₂ powder*, **Bull. Chem. Soc. Japan**, **4**, 1991, pp. 1268-1273.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup*, **Int. J. Hydrogen Energ.**, **32**, 2007, pp. 2664-2672.
- [10] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, *Light-induced amphiphilic surfaces*, **Nature**, **388**, 1997, pp. 431-432.
- [11] A. Nakaruk, C.C. Sorrell, *Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films*, **Journal of Coatings Technology and Research**, **7**, 2010, pp. 665-676.
- [12] I. Oja, A. Mere, M. Krunk, R. Nisuma, C.-H. Solterbeck, M. Es-Souni, *Structural and electrical characterization of TiO₂ films grown by spray pyrolysis*, **Thin Solid Films**, **515**, 2006, pp. 674-677.
- [13] M.H. Suhail, G. Morhan Rao, S. Mohan, *DC reactive magnetron sputtering of titanium- structural and optical characterization of TiO₂ films*, **J Appl. Phys.**, **71**, 1992, pp. 1421-1427.

- [14] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, **TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications**, BKC Inc. Press, Tokyo, 1999.
- [15] D. Mardare, G.I. Rusu, *Structural and electrical properties of TiO₂ RF sputtered thin films*, **Mater. Sci. Eng., B** **75**, 2000, pp. 68-71.
- [16] D. Mardare, N. Cornei, G.I. Rusu, *On the properties of nanostructured titanium oxide thin films*, **Superlattices Microst.**, **46**, 2009, pp. 209-216.
- [17] D. Mardare, N. Iftimie, D. Luca, *TiO₂ thin films as sensing gas materials*, **J. Non-Cryst. Solids**, **354**, 2008, pp. 4396-4400.
- [18] R.A. Spurr, H. Mayers, *Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer*, **Anal. Chem.**, **29**, 1957, pp. 760-762.
- [19] M. Zhou, J. Yu, B. Cheng, H. Yu, *Preparation and photocatalytic activity of Fe doped mesoporous titanium dioxide nanocrystalline photocatalysts*, **Mater. Chem. Phys.**, **93**, 2005, pp. 159-163.
- [20] D. Mardare, G.I. Rusu, *Electrical conduction mechanism in polycrystalline titanium oxide thin films*, **J. Non-Cryst. Solids**, **356**, 2010, pp. 1395-1399.
- [21] T.L. Thompson, J.T. Jr. Yates, *Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ New Photochemical Processes*, **Chem. Rev.**, **106**, 2006, pp. 4428-4453.
- [22] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, *TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects*, **Japanese Journal of Applied Physics**, **44**, 2005, pp. 8269-8285.
- [23] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, **J. Mater. Sci.**, **46**, 2011, pp. 855-874.
- [24] B. Barrocas, O.C. Monteiro, M.E. Melo Jorge, S. Sérgio, *Photocatalytic activity and reusability study of nanocrystalline TiO₂ films prepared by sputtering technique*, **Appl. Surf. Sci.** **264**, 2013, p. 111.
- [25] J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, L.Z. Zhang, *Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO₂ particles via ultrasonic irradiation*, **Chem. Commun.**, **19**, 2001, pp. 1942-1943.
- [26] D. Crisan, N. Dragan, M. Raileanu, M. Crisan, A. Ianculescu, D. Luca, A. Nastuta, D. Mardare, *Structural study of sol-gel Au/TiO₂ films from nanopowders*, **Appl. Surf. Sci.**, **257**, 2011, pp. 4227-4231.
- [27] D.C. Cronmeyer, *Electrical and Optical Properties of Rutile Single Crystals*, **Physical Review**, **7**, 5, 1952, pp. 876-886.

- [28] P. Klug, L.E. Alexander, **X-ray Diffraction**, Wiley, New York, 1974.
- [29] D. Mardare, F. Iacomi, D. Luca, *Substrate and Fe-Doping Effects on the Hydrophilic Properties of TiO₂ Thin Films*, **Thin Solid Films**, **515**, 2007, pp. 6474-6478.
- [30] Y. Nosaka, T. Daimon, A.Y. Nosaka, Y. Murakami, *Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension*, **PCCP**, **6**, 2004, pp. 2917-2918.

STUDIES ON WATER DESINFECTION USING CHITOSAN NANOPOWDER TECHNIQUE

Monica Anca CREȚU¹, Ion SANDU¹, Ioan-Marian RÎȘCA²,
Violeta VASILACHE²

¹“Al. I. Cuza” University, 11 Carol I Avenue, RO-700506, Iași, Romania, Phone:+ (40) 232 201343; Fax:+ (40) 232 201313.

²“Ștefan cel Mare” University, Faculty of Food Engineering, 13 Universitatii Street, RO-720229, Suceava, Romania, Phone:+ (40) 230 216147; Fax:+ (40) 230 522978

e-mail: violetav@fia.usv.ro

Abstract: Chitosan is a substance well studied in the last decade, because of many potential uses. It is a linear polysaccharide composed of randomly distributed β -(1-4)-linked D-glucosamine (deacetylated unit) and N-acetyl-D-glucosamine (acetylated unit). Extraction process consists in treating shrimp and other crustacean shells with the alkali sodium hydroxide. The main proprieties of chitosan are: biocompatibility, biodegradability, metal complexation and antibacterial activity. From different fields of use of chitosan, we point the: agricultural application as seed treatment, biopesticide and helping plants to fight off fungal infections; wine industry as a fining agent and prevention of spoilage; paint industry, as self-healing polyurethane paint coating; medicine, in bandages to reduce bleeding, as an antibacterial agent and to help deliver drugs through the skin. Also, chitosan has been reported to have use in limiting fat absorption, which would make it useful for dieting, but this domain is controversial. The primary aim of this study was to investigate the potential use of chitosan nanoparticles as depollution agent in natural water, due to general antibacterial activity of them. The antibacterial activity was evaluated by determination of minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) against *Escherichia coli*, *Salmonella choleraesuis* and *Staphylococcus aureus* in vitro.

Keywords: chitosan nanopowder, antibacterial activity, water disinfection

WORKSHOP ARTICLES INDEX

Ion SANDU	
P R E F A Ț Ă	331
Ion SANDU, Alexandru STANILĂ, Andrei Victor SANDU	
Direcții și factori de dezvoltare a creativității tehnice autohtone	333
Alexandru STANILĂ, Ion SANDU	
Aspecte privind un nou proiect al planului național de creștere economică suplimentară	351
Alexandru STANILĂ, Ion SANDU	
Reînființarea școlilor de inventică ca specializări interdisciplinare în învățământul tehnic superior	361
Elisaveta KOLEVA	
Direct reduction of scale at electrothermal rotary bed	383
Chung-Wei OU, Chin-Jung CHAO, Fa-Shian CHANG, Shun-Min WANG	
Design of omni-directional antenna system for WLAN 2.4-Ghz band access point applications	391
Chung-Wei OU, Chin-Jung CHAO, Fa-Shian CHANG, Shun-Min WANG, Kai-Ming TSAI	
Design of a plane MIMO antenna for WLAN 2.4/5 Ghz dual-bands access point applications	397
Shun-Min WANG, Lih-Tyng HWANG, Fa-Shian CHANG, Chih-Feng LIU	
Equivalent circuit model for a compact MIMO antenna design	405
Shun-Min WANG, Lih-Tyng HWANG, Yu-Lun HUANG, Fa-Shian CHANG, Kai-Ming TSAI	
Effects of antenna mode currents (AMC) for antenna design	415
Veronica CAZAC, Viorica CAZAC	
The use of clay as a building material in modern technologies	425
Tamara POTLOG, Petru DUMITRIU, Dumitru DUCA	
Photovoltaic devices based on high band gap thin film II-VI compounds	431

Anca Mihaela MOCANU, Constantin LUCA

Study by thermal analysis of new compounds with potential
practical applications 439

**Rodica-Mariana ION, Radu-Claudiu FIERASCU, Irina FIERASCU,
Ioana-Raluca BUNGHEZ , Daniela Turcanu-CARUTIU, Mihai OPREANU,
Aurelia MEGHEA, Maria MIHALY, Adina ROGOZEA, Olimpiu BLAJAN**

Innovative method based on nanomaterials for cultural heritage
conservation 449

**Elena BERCU, Irina Crina Anca SANDU,
Horia Adrian ALDEA, Daniel Petru CIOLOCA**

Metacromasia – Studiu de literatură 461

Laura BULGARIU, Dumitru BULGARIU

Utilization of aqueous peg-based two-phase systems for the
selective extraction of Zn(II), Co(II) and Ni(II) from aqueous
solution: A green chemistry method 471

Dumitru BULGARIU, Laura BULGARIU, Constantin RUSU

Structura, proprietățile și aplicațiile potențiale ale complexii
organo-minerali din soluri 479

Ovidiu P. TĂNASĂ, Ion SANDU, Marius PĂDURARU

Dispozitivele optic variabile (OVD) – O revoluție în tehnologia de
combatere a contrafacerii documentelor 485

Petronela SPIRIDON, Ion SANDU

Conservarea participativă și voluntariatul cultural 497

Raluca Anamaria CRISTACHE, Ion SANDU, Viorica VASILACHE

Identificarea speciilor lemnoase ale artefactelor de lemn prin
microscopie optică 503

Lucian DANILOV, Serghei GHINDA, Ion ABABII, Mihail MANIUC

Method of differential diagnosis of chronic compensated and
decompensated tonsillitis in children by age category 511

Georgios LAMPRAKOULIS

Cultural and economical exploitation of ancient greek and roman
monuments with special focus in ancient Nicopolis 519

**Olga PINTILIE, Marius ZAHARIA, Lucia TUDORACHI, Adelina COSMA,
Catalina CIOBANU, Gabi DROCHIOIU, Ion SANDU**

Sisteme de apărare ale organismului împotriva otrăvirii cu metale grele 531

Ioana HUȚANU, Liliana NICĂ, Ion SANDU Atacul biotic și controlul biodeteriorării și biodegradării asupra picturilor pe lemn	543
Ana-Maria BUDU, Irina Crina Anca SANDU, Viorica VASILACHE Analiza colorimetrica a modificarilor induse de lipidele tegumentare asupra stratului pictural	549
Ralitsa SAVOVA Statement of significance of the Balchik Palace in Bulgaria	557
Marius MUNTEANU, Ion SANDU, Viorica VASILACHE, Ana-Maria BUDU, Irina Crina Anca SANDU The study of the conservation state of two icons, on wooden support, from the XIXth Century	565
Silvea PRUTEANU, Ion SANDU, Viorica VASILACHE, Irina Crina Anca SANDU Aspecte privind influența depunerilor asupra conservabilității icoanelor vechi	583
Pantelimona MIHOC, Ion SANDU, Cezar HONCERIU, Marin CHIRAZI, Andrei Victor SANDU Streetball board and a new game TWIZBALL	599
Claudia COBZARU, Genoveva BORDEIANU, Corina CERNĂTESCU, Adriana MARINOIU Effect of temperature and time on drying process of the carrot (Daucus carota) and parsnip (Pastinaca sativa)	603
Vasile PELIN, Viorica VASILACHE, Ion SANDU, Otilia MIRCEA, Ion Gabriel SANDU Studiul artefactelor ceramice prin tehnici complementare	611
Gheorghe COLBU, Dumitru STÂNGACIU Plasterboard reinforced on two directions with horizontal gaps PIAGO	618
Catalin ADOMNITEI, Ion SANDU, Dumitru LUCA, Diana MARDARE Influența naturii substratului asupra comportamentului hidrofil al unor straturi subțiri de TiO ₂	623
Monica Anca CRETU, Ion SANDU, Ioan-Marian RÎȘCA, Violeta VASILACHE Studies on water disinfection using chitosan nanopowder technique	635



TAINĂ
VIE

Miere cu descântec.
Din stup.



www.romanian-honey.com
www.facebook.com/tainavie



By the bees

7 Nicolae Titulescu Street, Barnova
Iasi County, Romania
707035 Postal Code

By far

Mobile phone: 0040 720 028 780
Email: dragos@tainavie.ro
www.tainavie.ro