

**UNIVERSITATEA „AUREL VLAICU” DIN ARAD
ȘCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ
DOMENIUL: INGINERIA MEDIULUI**



REZUMAT

**CERCETĂRI PRIVIND
CONSERVAREA
PATRIMONIULUI MEDIEVAL ÎN
DEZVOLTAREA URBANĂ
DURABILĂ**

Doctorand: PETRU ALEXANDRU BOGDAN

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:
Prof. univ. dr. habil. LUCIAN COPOLOVICI**

ARAD
2024

CUPRINS

INTRODUCERE	3
OBIECTIVE	4
PARTEA EXPERIMENTALĂ	5
CAPITOLUL 3. CLĂDIRILE MEDIEVALE ALE BRAȘOVULUI	5
CAPITOLUL 4. MATERIALE ȘI METODE	7
4.1. Prelevarea probelor	7
CAPITOLUL 5. POLUAREA AERULUI DIN ORAȘUL BRAȘOV	8
5.1. Introducere	8
5.2. Determinarea compoziției aerului din jurul monumentelor	8
5.3. Monitorizarea concentrațiilor de poluanți din Brașov.....	8
5.4. Concluzii	9
CAPITOLUL 6. INFLUENȚA POLUANȚILOR DIN AER ASUPRA CĂRĂMIZILOR DIN CLĂDIRILE DE PATRIMONIU MEDIEVAL AL BRAȘOVULUI.....	10
6.1. Introducere	10
6.2. Analiza FTIR-ATR a probelor de cărămizi.....	10
6.3. Analiza SEM-EDX a probelor de cărămizi.....	10
6.4. Analiza prin difracție de raze X a materialelor din cărămidă	11
6.5. Analiza termogravimetrică a probelor de cărămidă	11
6.6. Analiza prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă a depunerilor organice a probelor de cărămizi	12
6.7. Concluzii	12
CAPITOLUL 7. IMPACTUL POLUĂRII ASUPRA MORTARULUI DIN CLĂDIRILE DE PATRIMONIU MEDIEVAL AL BRAȘOVULUI	13
7.1. Introducere	13
7.2. Analiza FTIR-ATR a probelor de mortare.....	13
7.3. Analiza SEM-EDX a probelor de mortare din clădiri.....	13
7.4. Analiza prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă a depunerilor organice a probelor de mortare.....	14
7.5. Concluzii	15
CONCLUZII GENERALE.....	16
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	17

INTRODUCERE

Conferința Organizației Națiunilor Unite de la Stockholm din 1972 a subliniat faptul că modelul de dezvoltare economică bazat pe creșterea continuă a consumului și pe supradezvoltare în mai multe țări în curs de dezvoltare nu poate fi un proces durabil și poate avea efecte ireversibile asupra ecosistemelor și a patrimoniului [1]. Aceste politici ideale ar trebui să urmărească nu doar perspectiva conservării trecutului, ci și pe cea a asigurării resurselor pentru viitor.

Literatura de specialitate abordează îndeaproape conceptul de patrimoniu și durabilitate, explorând diferitele consecințe sau beneficii ale diferitelor principii și abordări aplicate în politicile și procedurile de conservare a patrimoniului, precum și în proiectele de dezvoltare durabilă. Ambele concepte sunt elemente din cadrul sistemului de valori care le definesc și le conferă un statut specific în contextul social. Prin urmare, preocupările privind conservarea patrimoniului și sustenabilitatea sunt strâns influențate de acțiunile politice, care pot pune în valoare un monument de patrimoniu mai mult sau mai puțin decât altul.

Un exemplu larg discutat este cazul Pieței Place Royale din centrul orașului Quebec, Canada. Această parte a orașului s-a bucurat de o amplă renovare urbană și de ieșirea din anonimat datorită motivațiilor naționaliste de la sfârșitul secolului XX [2]. Astfel de exemple pot fi găsite cu ușurință în istoria fiecărei țări, care arată că conceptele de patrimoniu și durabilitate sunt influențate în principal de fenomenele sociale și istorice ale contextelor ideologice.

Procesele de restaurare și conservare a patrimoniului precum și dezvoltarea programelor de intervenție care se concentrează pe durabilitate implică decizii zilnice cu privire la interpretarea, accesul și valorificarea acestor elemente [3]. Acest proces presupune creșterea resurselor financiare și umane, care sunt adesea dificil de obținut și implementat corect. În același timp, chiar dacă un sit de patrimoniu, de exemplu, reprezintă un element unic în contextul Patrimoniului Mondial, deciziile de conservare și restaurare vor fi ancorate într-o strategie globală care reflectă preocupările comunităților respective atunci când se iau în considerare intervenții în patrimoniul lor [3].

Poluarea aerului continuă să fie o mare provocare pentru orașele moderne. Această problemă impune nu doar dezvoltarea și implementarea unei legislații eficiente pentru controlul și optimizarea traficului în zonele urbane aglomerate, dar subliniază și necesitatea urgentă de a proteja patrimoniul cultural. Conservarea acestuia este adesea neglijată în lupta contra efectelor nocive ale poluării, ce pot deteriora structuri istorice valoroase și alte elemente importante ale moștenirii culturale. În ultimii ani, planificarea deficientă a managementului construcțiilor în zonele urbane afectate a indus schimbări semnificative în standardele și calitatea vieții oamenilor [4].

În ultimii ani, planificarea deficientă a managementului construcțiilor în zonele urbane afectate a indus schimbări semnificative în standardele și calitatea vieții oamenilor [4].

Condițiile naturale impuse de climă/schimbările climatice în anumite regiuni au provocat numeroase consecințe vizibile și dăunătoare (demolarea clădirilor, alunecări de teren, necesitatea acută de a îmbunătăți gestionarea diferitelor tipuri de soluri, etc.) [5, 6]. Mai mult decât atât, emisiile din trafic sunt considerate ca fiind o sursă de poluare nocivă, având ca rezultat pulberi în suspensie (PM), SO₂, dioxid de azot (NO₂), etc., toate acestea contribuind semnificativ la deteriorarea materialelor de construcție, în special în cazul structurilor considerate ca făcând parte din patrimoniul cultural al unei țări [7].

Dezvoltarea sistemelor de încălzire pentru locuințe, clădiri și industrii care nu mai depind în principal de binecunoscuții combustibili fosili, au înregistrat progrese semnificative în reducerea emisiilor de poluanți, cum ar fi dioxidul de sulf (SO₂), în ultimele câteva decenii [8, 9].

OBIECTIVE

Scopul acestei lucrări este de a analiza și evalua impactul poluării aerului asupra clădirilor de patrimoniu medieval din Brașov, cu un accent deosebit pe monumentele istorice. Lucrarea își propune să determine compoziția aerului din jurul acestor monumente, să identifice sursele și nivelurile de poluanți și să investigheze efectele acestor poluanți asupra materialelor de construcție, în special a cărămizii și mortarului. Prin utilizarea unor metode avansate de analiză, precum spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier cu reflexie totală atenuată (FTIR-ATR), microscopie electronică de scanare cu dispersie de energie a razelor X (SEM-EDX) și difracția de raze X (XRD) și cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS), studiul vizează să ofere o înțelegere detaliată a proceselor de degradare cauzate de poluarea atmosferică și să contribuie la dezvoltarea unor strategii eficiente de conservare și protecție a patrimoniului cultural al orașului Brașov.

Lucrarea își propune următoarele obiective:

1. Determinarea compoziției aerului din proximitatea monumentelor istorice din Brașov:

- Realizarea de măsurători pentru identificarea concentrațiilor de poluanți organici volatili (benzen, toluen, xileni, terpene) în jurul monumentelor Biserica Neagră și Turnul Negru.
- Monitorizarea concentrațiilor de poluanți atmosferici (PM₁₀, NO₂, SO₂, oxizi de carbon) pe o perioadă extinsă, folosind date de la stațiile de monitorizare din Brașov.

2. Analiza impactului poluării asupra materialelor de construcție:

- Investigarea prin FTIR-ATR a probelor de cărămidă și mortar prelevate din zonele interioare și exterioare ale clădirilor de patrimoniu.
- Identificarea compușilor de degradare și a mineralelor de formare secundară, precum calcitul, oxalații și sulfații, în materialele de construcție.

3. Evaluarea modificărilor microstructurale și chimice:

- Utilizarea analizei SEM-EDX pentru a examina morfologia și compoziția elementară a crustelor de intemperii și a biocrustelor formate pe suprafața cărămizilor și mortarului.
- Determinarea modificărilor microstructurale datorate formării de ettringit și altor produse secundare de hidratare.

4. Determinarea compoziției organice a depunerilor:

- Analiza depunerilor organice prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă pentru a identifica substanțele organice acumulate pe suprafețele expuse la poluare.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

CAPITOLUL 3. CLĂDIRILE MEDIEVALE ALE BRAȘOVULUI

Orașul Brașov se află în centrul României, la 161 km de capitala București. Orașul medieval este situat la o altitudine medie de 625 m, în curbura internă a Carpaților, delimitat la sud și sud-est de Masivul Postăvaru, care se pătrunde printr-un pînten (Tâmpa) în oraș, și de Piatra Mare. Municipiul are o suprafață de 267,32 km².

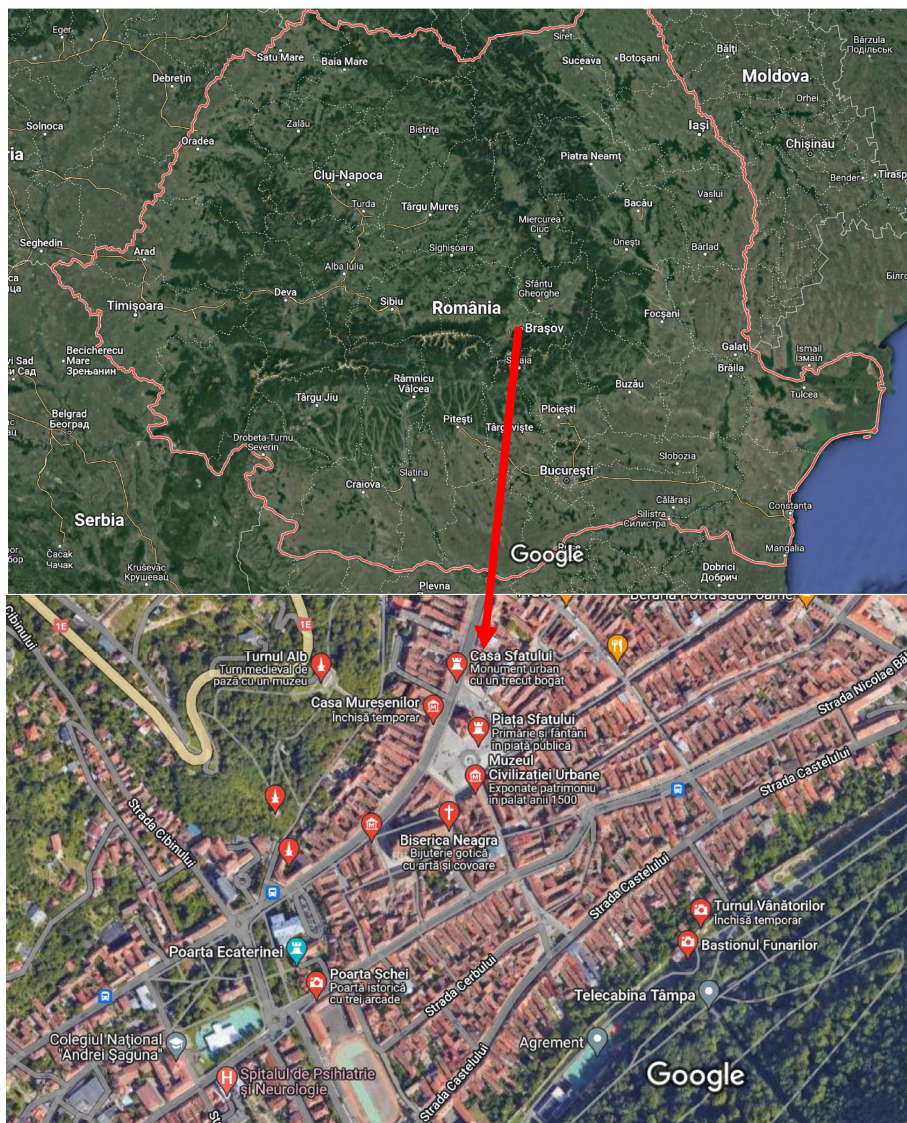


Figura 1. Fotografii din satelit ale României și ale centrului orașului Brașov
www.googlemap.ro (accesat 23.12.2023)

Treptat, în procesul de dezvoltare, Brașovul a încorporat în structura sa satele Noua, Dârste, Honterus (astăzi cartierul Astra) și Stupini. Prin încorporarea în structura sa a vârfului Postăvaru, Brașovul este orașul aflat la cea mai înaltă altitudine din România. Cetatea medievală locuită a Brașovului este una dintre cele mai aglomerate cetăți din Europa, păstrând relicve istorice și culturale de o arhitectură unică. Brașovul medieval este cunoscut pentru unicitatea sa, datorită conservării și restaurării clădirilor păstrate pe vechile situri. Cetatea

Brașovului are obiective de mare atracție turistică: Biserica Neagră, Casa Sfatului, Poarta Ecaterina, Bastionul Cojocarilor, Bastionul Postăvarilor, Bastionul Țesătorilor, Bastionul Fierarilor, Bastionul Grănicerilor, Bastionul Graft, Turnul Alb, Turnul Negru, Turnul Măcelarilor, Prima Școală Românească din curtea bisericii Sfântul Nicolae. Toate aceste situri istorice și culturale medievale au o dezvoltare sustenabilă, care răspunde nevoilor generațiilor prezente fără a prejudicia interesele generațiilor viitoare. În cele ce urmează se prezintă cele șapte monumente supuse cercetării în această lucrare.

CAPITOLUL 4. MATERIALE ȘI METODE

4.1. Prelevarea probelor

Probele de cărămidă au fost prelevate din șapte clădiri istorice din orașul Brașov din Transilvania, România (prezentate în capitolul 3) cu excepția Turnului Alb. Locațiile acestor clădiri de patrimoniu din orașul Brașov sunt ilustrate în Figura 2.

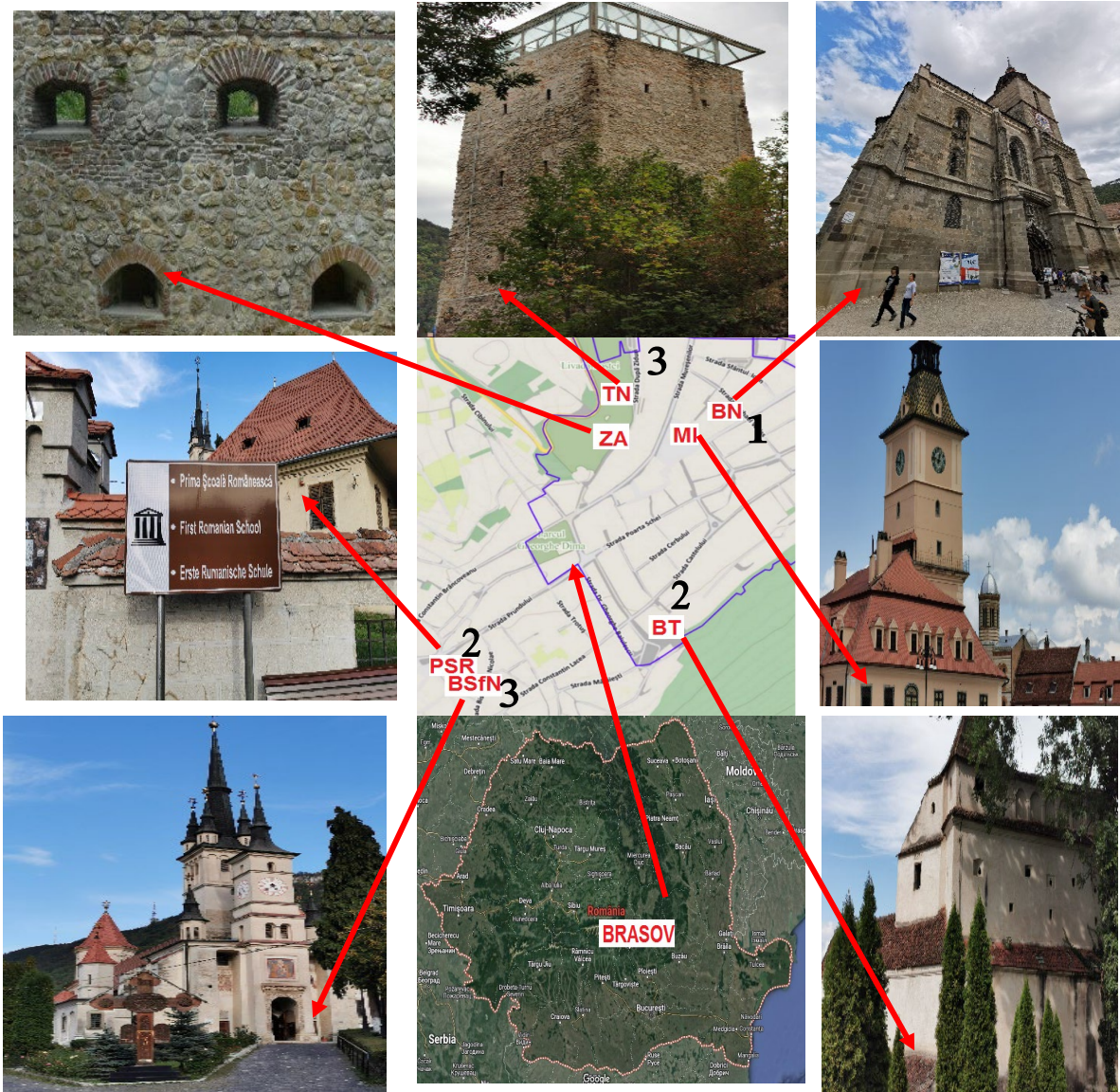


Figura 2. Clădirile de patrimoniu eșantionate din orașul Brașov, Transilvania, România: Prima Școală Românească (PSR; Muzeul de Istorie (MI); Biserica Neagră (BN); Biserica Sfântul Nicolae (BSfN); Zidul Cetății Medievale (ZA); Bastionul Țesătorilor (BT); Turnul Negru (TN) (Poze arhiva personală august 2022).

1- zona centrală pietonală, 2- zona cu trafic redus, 3- zona centrală cu trafic intens

CAPITOLUL 5. POLUAREA AERULUI DIN ORAȘUL BRAȘOV

5.1. Introducere

Accesul la aer curat constituie un drept fundamental al omului, încă insuficient respectat la nivel global. Conform studiilor, nu există un nivel sigur de poluare a aerului; chiar și concentrații minime (de exemplu, sub $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{PM}_{2,5}$) pot implica riscuri semnificative pentru mortalitate [10].

Obiectivul specific al acestui capitol a fost determinarea concentrațiilor de poluanți din imediata apropiere a monumentelor selectate pentru studiu. Scopul principal a constat în analiza detaliată a impactului pe care acești poluanți îl au asupra procesului de degradare a monumentelor. Prin măsurarea și cuantificarea nivelurilor de poluanți, acest studiu își propune să ofere o perspectivă clară asupra factorilor ambientali care accelerează deteriorarea structurilor istorice.

5.2. Determinarea compoziției aerului din jurul monumentelor

Observațiile indică un trend distinct în variațiile concentrațiilor celor patru compuși analizați (benzen, toluen, xileni și terpeni), care rămâne constant pentru toți. Se constată că, în jurul orei amiezii, concentrațiile poluanților organici pot ajunge să fie de până la cinci ori mai mari decât cele înregistrate în primele ore ale dimineții, tendință care se inversează spre seară. Chiar dacă nivelurile de poluanți nu depășesc limitele standard admise, prezența lor vizibilă în proximitatea celor două monumente indică surse specifice de poluare. Aceste surse includ traficul auto, care nu numai că traversează zona, dar include și vehicule ce aprovizionează comerțanții locali, precum și sistemele de încălzire ale clădirilor. Aceste activități afectează atât starea de conservare a monumentelor cât și sănătatea publică. De exemplu, studii comparative relevă că valori ale concentrațiilor de BTEX similare cu cele din proximitatea monumentelor au fost înregistrate în zone urbane, cum ar fi Bandar Abbas, Iran, unde media a fost de $18,00 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cu variații între $5,21$ și $67,24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, [11] și în zone periurbane, precum Orléans, Franța, cu o concentrație de $3,47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [12]. Aceste date sugerează că poluarea urbană poate atinge niveluri comparabile în diverse contexte geografice.

Mai mult, raportul dintre concentrațiile de toluen și benzen a fost de $1,19 \pm 0,12$ pentru Biserica Neagră și de $1,44 \pm 0,27$ pentru Turnul Negru, indicând o predominanță a surselor staționare de poluare, cum ar fi încălzirea locuințelor, comparativ cu transportul. Această constatare este sprijinită de studii precum cele realizate [13], care au analizat impactul diferitelor surse de poluare la nivel urban și efectele lor asupra patrimoniului cultural.

5.3. Monitorizarea concentrațiilor de poluanți din Brașov

Deoarece măsurători punctuale a concentrațiilor de poluanți în jurul monumentelor din Brașov nu a fost posibilă, s-a decis să se utilizeze măsurătorile înregistrate de două stații de monitorizare din Brașov (BV2 și BV3 situate în apropierea structurilor medievale).

Pe o perioadă de 14 ani în Brașov, concentrațiile de poluanți au rămas relativ neschimbate. PM_{10} și oxizii de carbon au fost scăzute, dar NO_2 și SO_2 s-au apropiat adesea de limitele legale, ridicând preocupări de mediu și de sănătate publică. NO_2 și SO_2 provin în principal din arderea combustibililor fosili, care este intensă în zonele urbane și în împrejurimi, din cauza traficului, activităților industriale și culinare [14, 15]. Într-un studiu extensiv pentru Beijing, China s-a arătat că concentrația de NO_2 în aer a arătat o creștere liniară spre centrul

orasului, în timp ce un astfel de model spațial nu a fost observat pentru SO₂ [16]. Variațiile nivelurilor de particule în suspensie (PM) au fost cauzate de emisiile domestice și industriale, care au fost destul de ridicate și observate ca un fenomen obișnuit. Garaga et al. [17] au descoperit concentrații medii anuale mai ridicate de PM la un punct de monitorizare situat lângă o intersecție cu patru drumuri ($220 \pm 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$), urmat de o stradă cu trafic unic ($167 \pm 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$) și o zonă industrială ($161 \pm 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$). De asemenea, Hama et al. [18] au constatat cele mai ridicate concentrații medii anuale pe patru ani la o locație mixtă ($179 \pm 99 \mu\text{g}/\text{m}^3$) comparativ cu zonele rezidențiale din Delhi, datorită influenței unei varietăți de surse din apropierea locului de prelevare. Astfel de concentrații însă nu sunt întâlnite în Brașov, concentrațiile de PM nedepășind $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.4. Concluzii

Accesul global la aer curat este în continuare o problemă majoră, reflectându-se în mod particular asupra monumentelor și clădirilor istorice. În zonele urbane dense, unde activitățile umane precum traficul și încălzirea urbană sunt predominante, poluarea aerului atinge adesea niveluri care nu doar că depășesc standardele Organizației Mondiale a Sănătății, dar afectează și integritatea structurală și estetica clădirilor istorice. Poluanții cum ar fi particulele fine PM_{2.5}, chiar și în concentrații aparent minime, au capacitatea de a pătrunde în materialele poroase ale monumentelor, accelerând procesele de degradare și coroziune. Aceste efecte nu sunt doar vizibile, ci pot conduce la deteriorări ireversibile care complica eforturile de conservare.

În plus, condițiile meteorologice și configurația urbană specifică fiecărui oraș pot inhiba dispersia eficientă a acestor poluanți, creând un mediu în care acizii formați din reacția poluanților cu umiditatea atmosferică pot persista și intensifica degradarea pietrei, metalelor și altor materiale de construcție. Astfel, importanța monitorizării continue și a implementării unor politici eficiente de reducere a poluării devine evidentă, nu doar pentru protecția sănătății publice, ci și pentru conservarea patrimoniului arhitectural. Adoptarea unor strategii integrate, care să combine tehnologii de filtrare și purificare a aerului cu restaurări conservatoare ale clădirilor afectate, este esențială pentru a menține valoarea istorică și culturală a acestora pe termen lung. Aceste eforturi trebuie să fie susținute de cercetare avansată și adaptate specificităților locale pentru a optimiza eficacitatea intervențiilor în contextul dinamic al schimbărilor climatice și urbanizării accelerate.

CAPITOLUL 6. INFLUENȚA POLUANȚILOR DIN AER ASUPRA CĂRĂMIZILOR DIN CLĂDIRILE DE PATRIMONIU MEDIEVAL AL BRAȘOVULUI

6.1. Introducere

Clădirile de importanță culturală și istorică din întreaga lume atrag anual un număr mare de turiști, ceea ce duce la aglomerări în aceste spații. Această aflură de vizitatori crește traficul urban de vehicule, exacerbând cerințele călătoriilor turistice. Când sunt combinate cu emisiile provenite de la industriile locale și influențele activităților agricole din apropiere, acești factori contribuie colectiv la degradarea calității aerului urban. Poluarea aerului rezultată nu doar că pune în pericol integritatea structurală și valoarea estetică a acestor edificii istorice, dar prezintă și riscuri pentru sănătatea mulțimilor dense care le vizitează [19]. Această situație subliniază nevoia urgentă de strategii holistice pentru gestionarea calității aerului și conservarea patrimoniului cultural în mediile urbane.

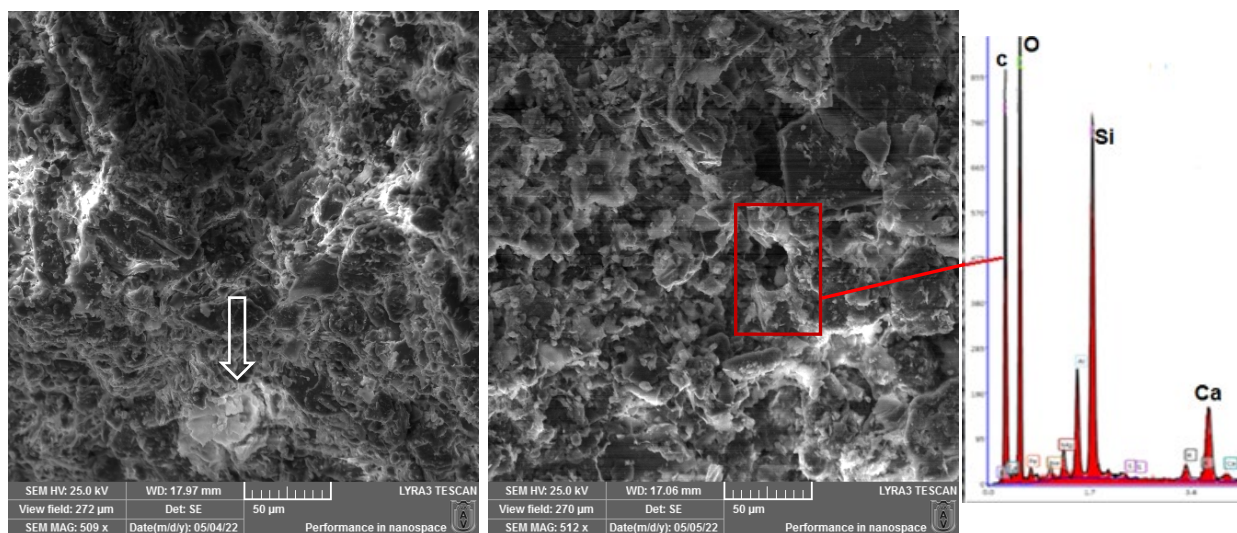
Obiectivul acestui capitol a fost studierea impactului poluanților asupra cărămizilor din cele 7 locații alese și prezentate pe larg în capitolul 4 [20].

6.2. Analiza FTIR-ATR a probelor de cărămizi

Spectrele FTIR-ATR ale probelor din partea interioară a cărămizilor (PSR-I, MI-I, BN-I, BSfN-I, ZA-I, BT-I, TN-I) relevă prezența benzilor vibraționale specifice silicaților, filossilicaților, feldspațiilor, carbonaților și mineralelor argiloase anhidre, fiind în concordanță cu rezultatele obținute în urma analizei XRD. Banda de calcit înregistrată la $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ apare la distanță de banda principală a silicaților înregistrată în intervalul $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$. Benzile specifice IR ale carbonaților și silicaților oferă informații esențiale despre mineralogia probelor de cărămidă, inclusiv despre temperatura de ardere [21].

6.3. Analiza SEM-EDX a probelor de cărămizi

Morfologia crustelor de intemperii de pe suprafața cărămizilor și chimia acestora au fost investigate prin microscopie electronică de scanare cuplată cu difracție de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDX).



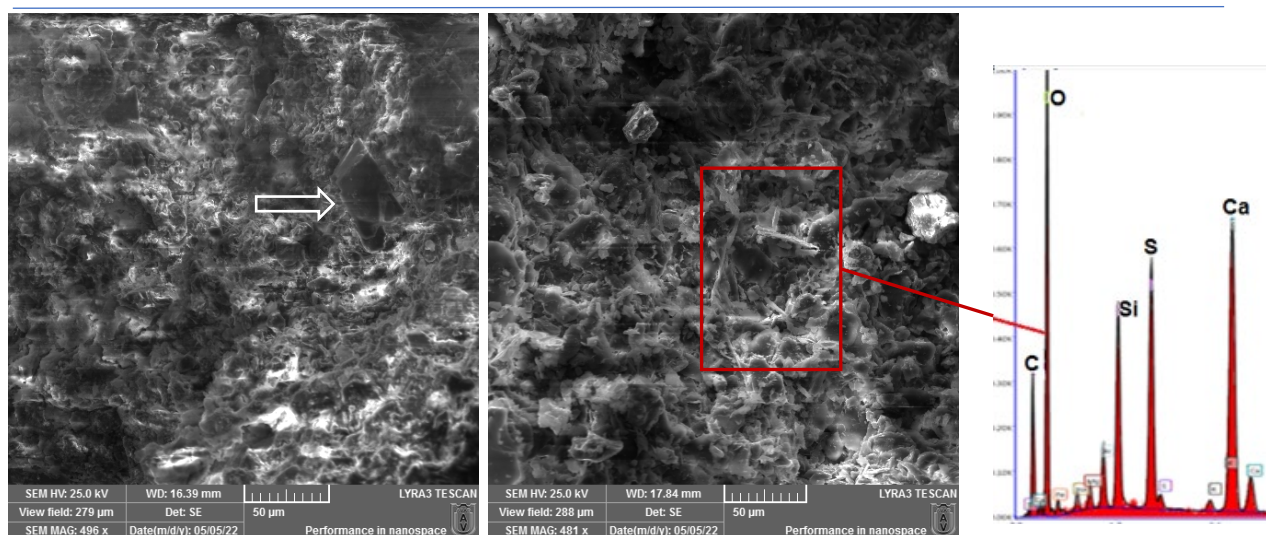


Figura 3. Imagini SEM și spectre EDX ale crustei de intemperii chimice: (a) PSR-E - Cristale de calcit diluate din crusta albă (eflorescență); (b) BN-E- Crustă albă cu structură poroasă și cristale mari de CaCO_3 reprecipitat; (c) ZA-E- Crustă neagră cu cristale de halit înglobate; (d) BSfN-E - Crustă neagră cu cristale aciculare de ghips pe matricea de CaCO_3 reprecipitat.

Câteva imagini SEM reprezentative din crusta albă și neagră sunt prezentate în figura 3, împreună cu spectrele EDX ale zonelor investigate.

6.4. Analiza prin difracție de raze X a materialelor din cărămidă

Analiza prin difracție de raze X (XRD) a fost utilizată pentru a caracteriza compoziția mineralogică a probelor din partea interioară a cărămidilor arse investigate și pentru a estima temperaturile de ardere utilizate în procesele de fabricație. Principalele clase mineralogice identificate au fost silicații, filosilicații, feldspații K și feldspații plagioclasici. Au fost observate, de asemenea, cantități mici de carbonat și minerale argiloase (anh.). Prezența calcitului și a ortoclaselor confirmă temperatura de ardere estimată pentru probele PSR-I, MI-I, BN-I și BSfN-I, cu posibilitatea ca proba BSfN-I (cu cel mai mare conținut de calcit) să fi fost arsă puțin mai jos decât celelalte.

6.5. Analiza termogravimetrică a probelor de cărămidă

Studiile termogravimetrice au demonstrat, pe intervalul de temperatură $30\text{-}1000^\circ\text{C}$, o stabilitate termică ridicată a probelor prelevate din partea interioară a cărămidilor (BSfN-I, TN-I). Doar în cazul probei BSfN-I s-a observat o mică pierdere de masă de $\Delta m = 0,36\%$ în intervalul $318\text{-}452^\circ\text{C}$, având viteza maximă la $T_{\text{DTG}} = 340^\circ\text{C}$, datorată probabil eliminării apei de rehidratare în decursul timpului a caolinitului, a cărui prezență în mineralogia materialului a fost identificată prin analiza XRD și FTIR-ATR. Acest comportament a fost prezentat în literatura de specialitate într-o serie de studii legate de fenomenul de rehidratare a metacaolinitului la caolinit [22-25]. În cazul probei TN-I, pe intervalul termic $30\text{-}1000^\circ\text{C}$ nu s-a înregistrat nici o etapă de pierdere de masă, ceea ce confirmă că temperatura la care a fost arsă această cărămidă a fost peste 1000°C , așa cum s-a stabilit în urma analizei mineralogice pe baza rezultatelor XRD ($\sim 1100^\circ\text{C}$).

6.6. Analiza prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă a depunerilor organice a probelor de cărămizi

Numeroase studii au demonstrat că microorganismele influențează degradarea cărămizii prin diverse mecanisme, inclusiv descompunerea materiei organice și bioorganice, având ca rezultat formarea de acizi carboxilici; descompunerea minerală directă; generarea de produse metabolice, cum ar fi oxalații; forțarea cavitațiilor și fisurilor; și implicarea directă în procesul de cristalizare a sărurilor (de exemplu, bacteriile pot precipita calcitul și alte minerale). Potrivit Comite și colab. [26], oxalatul de calciu de pe suprafețele din cărămidă antică rezultă de obicei din carbonul organic parțial oxidant, care poate fi atribuit degradării structurilor organice, activității biologice sau expunerii la poluanții atmosferici.

Nonadecanul are o prezență semnificativă în toate probele, dar este predominant în probele interioare, ceea ce poate indica un proces de degradare mai redus în lipsa expunerii directe la factorii externi. Interesant este faptul că docosanul și hexacosanul sunt aproape inexistenți în majoritatea probelor, cu excepția celor din exteriorul Zidului de apărare (ZA), unde docosanul atinge o valoare notabilă de 14,86%, iar hexacosanul atinge 22,78%. Această discrepanță poate fi explicată prin particularități specifice ale mediului extern sau printr-o activitate biologică specifică în acea zonă. În concluzie, analiza compoziției chimice a extractelor în hexan din cărămizi provenite din diverse monumente medievale evidențiază diferențe semnificative între probele de interior și exterior, influențate de factori de mediu și de prezența biocruste.

6.7. Concluzii

Studiile efectuate evidențiază influența poluanților din aer asupra cărămizii din clădirile de patrimoniu medieval al Brașovului, subliniind că aflusul mare de turiști și traficul urban intensificat contribuie la poluarea aerului, afectând negativ integritatea structurală și estetică a acestor clădiri. Principalii poluanți, precum dioxidul de sulf, oxizii de azot, clorurile, dioxidul de carbon și ozonul, cauzează deteriorări semnificative, manifestate prin pierderea de masă, schimbări în porozitate, decolorare și fragilizare. Mecanismele de deteriorare includ depunerea uscată și umedă a poluanților, care accelerează eroziunea și slăbirea structurală a materialelor. Analiza FTIR-ATR a probelor de cărămidă a relevat prezența benzilor vibraționale specifice silicaților, filosilicaților, feldspaților, carbonaților și mineralelor argiloase anhidre, indicând variații în compoziția mineralogică și temperatura de ardere. Diferențele între probele interioare și exterioare reflectă influențele mediului extern, probele exterioare prezentând cantități mai mari de carbonați și semne de umiditate. Analiza SEM-EDX a relevat prezența bio- și anopoluării pe suprafața cărămizilor, crustele negre fiind compuse în principal din cristale de ghips și calcit, iar biocrusta conținând filamente organice și cristale de oxalat de calciu. Analiza XRD a permis estimarea temperaturilor de ardere a cărămizilor, indicând variații de la 800°C la 1100°C, iar probele arse la temperaturi mai ridicate prezintă compoziții mineralogice diferite, incluzând formarea de minerale de temperatură înaltă precum anortitul și wollastonitul. Mediul extern joacă un rol crucial în acumularea de substanțe organice și minerale pe suprafața cărămizilor, iar probele exterioare conțin concentrații mai mari de compuși precum hexadecanul și octadecanul, indicând o influență semnificativă a poluanților atmosferici asupra materialelor de construcție.

CAPITOLUL 7. IMPACTUL POLUĂRII ASUPRA MORTARULUI DIN CLĂDIRILE DE PATRIMONIU MEDIEVAL AL BRAȘOVULUI

7.1. Introducere

Mortarul este un material principal de construcție format dintr-un element inactiv numit agregat, care este de obicei o combinație de nisip și pietriș. Este legat împreună de ciment și apă. De-a lungul istoriei, multe civilizații au utilizat o gamă variată de materiale în scopul legării. Caracteristicile distincte ale betonului sunt determinate de tipul specific de ciment utilizat, aditivii încorporați și proporțiile relative de ciment, agregat și apă [27]. Efectele dăunătoare ale coroziunii sulfatice includ umflarea, fisurarea, exfolierea, creșterea permeabilității și pierderea rezistenței, datorate proceselor chimice și fizice. Coroziunea prin sulfat poate fi de obicei clasificată în cinci tipuri, pe baza produselor de coroziune: coroziunea ettringitei [28], coroziunea gipsului [29], coroziunea taumasitei [30, 31], eroziunea fizică cristalină a sulfaților [32] și dealuminizarea și decalcifierea gelurilor C-S-H [33].

7.2. Analiza FTIR-ATR a probelor de mortare

Tehnica de analiza FTIR este frecvent utilizată pentru caracterizarea compoziției mortarelor antice deoarece permite identificarea rapidă a materialele existente în probe și a compușilor de meteorizație iar în combinație cu analiza termogravimetrică (TG/DTG) poate furniza date destul de exacte asupra conținutului procentual din fiecare component [34, 35].

În toate probele analizate s-au identificat benzile specifice curațului, ceea ce dovedește că agregatele folosite pentru prepararea mortarelor au fost pe bază de nisip. Astfel, vibrația de întindere asimetrică a legăturii (Si-O) din cuarț s-a înregistrat în intervalul 978 cm^{-1} - 1036 cm^{-1} , iar cea de întindere simetrică la $\sim 795\text{ cm}^{-1}$. Vibrația de deformare a structurii (Si-O) din curaț s-a observat la $\sim 695\text{ cm}^{-1}$ în timp ce benzile vibraționale ale grupării (Si-O-Si) s-au înregistrat la $\sim 778\text{ cm}^{-1}$ și $\sim 647\text{ cm}^{-1}$.

În cazul probelor de mortar prelevate din zonele externe ale clădirilor medievale investigate, zone care au fost supuse acțiunii poluanților atmosferici cu caracter acid (ex. SO_3 , ploai acide), pe lângă benzile specifice agregatelor și lianților folosiți în prepararea lor s-au observat și unele benzi vibraționale specifice compușilor de meteorizație. Astfel, în spectru FTIR-ATR pentru proba BSfN-E s-au obținut benzile specifice taumazitului ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), situate la 3534 cm^{-1} (vibrația de întindere a legăturii O-H), 1620 cm^{-1} (vibrația de deformare a legăturii O-H din moleculele de apă de cristalizare) și 675 cm^{-1} specifică vibrației de întindere a grupării $(\text{SO}_4)^{2-}$. Conform datelor din literatură, taumazitul este un compus expansiv de degradare a mortarului care se formează în decursul timpului datorită acțiunii depunerilor acide uscate și umede asupra carbonatului de calciu și gelului C-S-H [35, 36].

7.3. Analiza SEM-EDX a probelor de mortare din clădiri

Microscopia electronică de scanare (SEM) oferă o vedere detaliată asupra schimbărilor microstructurale și a proceselor de degradare în mortar, ceea ce este crucial pentru înțelegerea comportamentului său pe termen lung sub influența factorilor de mediu, cum ar fi poluarea și ploaia acidă. Produsul principal de hidratare, silicatul de calciu hidratat (C-S-H), formează o matrice gelatinoasă care încapsulează particulele de ciment, contribuind semnificativ la rezistența mecanică și durabilitatea mortarului. Această matrice este integrală pentru integritatea structurală a mortarului, asigurând coeziunea și robustețea materialului de construcție.

Hidroxidul de calciu, un alt subprodus semnificativ al hidratării cimentului, deși mai puțin critic pentru rezistența structurală, joacă un rol vital în chimia mortarului. Acesta suferă carbonatare, reacționând cu dioxidul de carbon din aer pentru a forma carbonat de calciu, un proces care poate crește duritatea și densitatea mortarului în timp. Totuși, acest component este susceptibil la dizolvare de soluțiile acide, cum ar fi ploaia acidă. Când ploaia acidă pătrunde în mortar, poate dizolva hidroxidul de calciu și slăbi stratul protector de carbonat de calciu, lăsând matricea de C-S-H expusă la degradări ulterioare. Mai mult, ploaia acidă poate introduce sulfati în mortar, care pot reacționa cu hidroxidul de calciu existent pentru a forma ettringit secundar. Spre deosebire de ettringitul care se formează în timpul procesului inițial de hidratare și contribuie la rezistența timpurie a betonului, această formare secundară poate avea loc la etape ulterioare dacă mortarul este expus la surse externe de sulfati. Această formare întârziată de ettringit poate fi problematică, deoarece duce de obicei la expansiunea în mortar, provocând stresuri interne care pot rezulta în crăpare și creșterea porozității. Aceste efecte compromit integritatea structurală a mortarului și reduc durata sa de viață. Analiza SEM este deosebit de valoroasă în detectarea acestor procese deoarece poate furniza imagini de înaltă rezoluție care dezvăluie prezența crăpăturilor, golurilor și schimbările morfologice specifice în produsele de hidratare. Identificând aceste schimbări, SEM ajută la diagnosticarea gradului de deteriorare și la înțelegerea impactului mediului asupra mortarului. Aceste informații sunt esențiale pentru dezvoltarea unor formule de mortar mai durabile și pentru implementarea măsurilor de protecție pentru a proteja structurile existente de daunele mediului.

7.4. Analiza prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă a depunerilor organice a probelor de mortare

Totuși, există diferențe între probele de mortare din interior și cele din exterior datorită formării unui substrat organic de biocrustă. Compararea cromatogramelor obținute din probele din interior și exteriorul Turnului Negru (TN) arată o cantitate mai mare de substanțe organice în exterior față de interior (Figura 4). În mod specific, compușii precum hexadecanul și octadecanul sunt prezenți în concentrații mai mari în probele din exterior comparativ cu cele din interior. Aceasta sugerează că factorii de mediu externi contribuie la acumularea acestor substanțe.

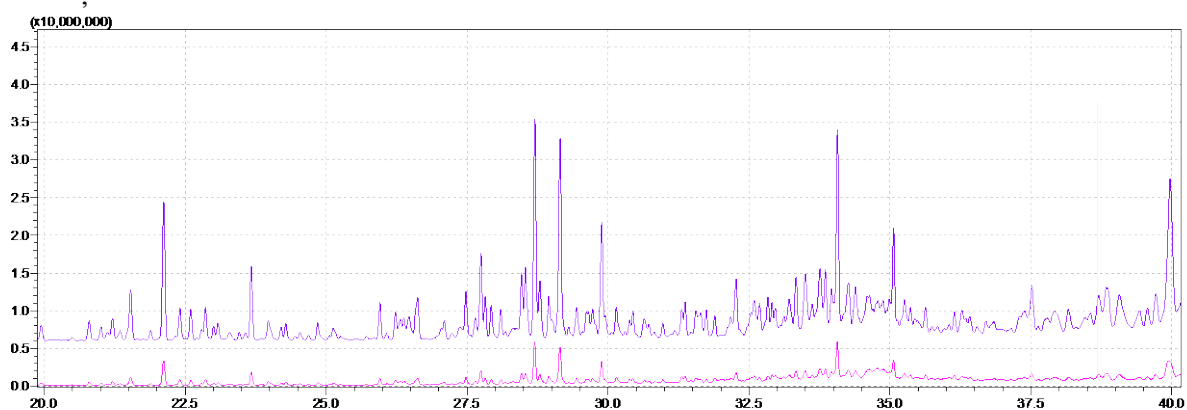


Figura 4. Suprapunerea cromatogramelor pentru extractele de mortare de la Turnul Negru din interior (TN-I) față de exterior (TN-E), evidențiind diferențele semnificative în compoziția chimică datorate expunerii la factorii de mediu externi.

Se poate observa că nonadecanul are o prezență semnificativă în toate probele, dar este predominant în probele interioare, ceea ce poate indica un proces de degradare mai redus în lipsa expunerii directe la factorii externi. Interesant este faptul că docosanul și hexacosanul sunt aproape inexistenți în majoritatea probelor, cu excepția celor din exteriorul monumentului ZA, unde docosanul atinge o valoare notabilă de 14,86%, iar hexacosanul atinge 22,78%.

Această discrepanță poate fi explicată prin particularități specifice ale mediului extern sau printr-o activitate biologică specifică în acea zonă. De asemenea, este evident că concentrațiile de tridecan și tetradecan sunt mai mari în probele exterioare decât în cele interioare, ceea ce sugerează o contaminare externă continuă.

7.5. Concluzii

Studiul a demonstrat că poluarea atmosferică are un impact semnificativ asupra durabilității și integrității mortarelor din clădirile de patrimoniu medieval din Brașov. Analizele FTIR-ATR au relevat prezența carbonatului de calciu în mortarele din zonele interioare ale clădirilor, indicând utilizarea varului hidratat ca liant principal. Probele externe au prezentat compuși de meteorizație, cum ar fi taumazitul, indicând o degradare chimică semnificativă cauzată de poluanții atmosferici. Analiza SEM-EDX a evidențiat modificări microstructurale și chimice în mortarele expuse la poluare, cu formarea de ettringit secundar care provoacă expansiune, crăpare și creșterea porozității, reducând integritatea structurală. Compoziția elementară diferită între probele interne și externe subliniază impactul mediului asupra durabilității mortarului. Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă a arătat diferențe semnificative în compoziția chimică a depunerilor organice între probele interne și externe, cu concentrații mai mari de compuși organici precum hexadecanul și octadecanul în probele externe, sugerând o acumulare influențată de factorii de mediu externi. Prezența tridecanului și tetradecanului în concentrații mai mari în probele externe indică o contaminare continuă din mediul exterior. Aceste constatări subliniază rolul poluării atmosferice în alterarea compoziției chimice a materialelor de construcție și accentuează necesitatea unor strategii de conservare adaptate pentru protejerea patrimoniului cultural. Studiul a evidențiat importanța analizelor detaliate pentru înțelegerea proceselor de degradare și pentru dezvoltarea unor formule de mortar mai durabile, precum și pentru implementarea măsurilor de protecție care să prelungească viața clădirilor istorice în fața factorilor de mediu moderni.

CONCLUZII GENERALE

Accesul global la aer curat este în continuare o problemă majoră, reflectându-se în mod particular asupra monumentelor și clădirilor istorice. În zonele urbane dense, unde activitățile umane precum traficul și încălzirea urbană sunt predominante, poluarea aerului atinge adesea niveluri care nu doar că depășesc standardele Organizației Mondiale a Sănătății, dar afectează și integritatea structurală și estetica clădirilor istorice. Poluanții cum ar fi particulele fine PM_{2.5}, chiar și în concentrații aparent minime, au capacitatea de a pătrunde în materialele poroase ale monumentelor, accelerând procesele de degradare și coroziune. Aceste efecte nu sunt doar vizibile, ci pot conduce la deteriorări ireversibile care complică eforturile de conservare. În plus, condițiile meteorologice și configurația urbană specifică fiecărui oraș pot inhiba dispersia eficientă a acestor poluanți, creând un mediu în care acizii formați din reacția poluanților cu umiditatea atmosferică pot persista și intensifica degradarea pietrei, metalelor și altor materiale de construcție. Astfel, importanța monitorizării continue și a implementării unor politici eficiente de reducere a poluării devine evidentă, nu doar pentru protecția sănătății publice, ci și pentru conservarea patrimoniului arhitectural. Adoptarea unor strategii integrate, care să combine tehnologii de filtrare și purificare a aerului cu restaurări conservatoare ale clădirilor afectate, este esențială pentru a menține valoarea istorică și culturală a acestora pe termen lung. Aceste eforturi trebuie să fie susținute de cercetare avansată și adaptate specificităților locale pentru a optimiza eficacitatea intervențiilor în contextul dinamic al schimbărilor climatice și urbanizării accelerate.

Studiile efectuate evidențiază influența poluanților din aer asupra cărămizii din clădirile de patrimoniu medieval al Brașovului, subliniind că aflusul mare de turiști și traficul urban intensificat contribuie la poluarea aerului, afectând negativ integritatea structurală și estetică a acestor clădiri. Principalii poluanți, precum dioxidul de sulf, oxizii de azot, clorurile, dioxidul de carbon și ozonul, cauzează deteriorări semnificative, manifestate prin pierderea de masă, schimbări în porozitate, decolorare și fragilizare. Mecanismele de deteriorare includ depunerea uscată și umedă a poluanților, care accelerează eroziunea și slăbirea structurală a materialelor. Analiza FTIR-ATR a probelor de cărămidă a relevat prezența benzilor vibraționale specifice silicaților, filosilicaților, feldspaților, carbonaților și mineralelor argiloase anhidre, indicând variații în compoziția mineralogică și temperatura de ardere. Diferențele între probele interioare și exterioare reflectă influențele mediului extern, probele exterioare prezentând cantități mai mari de carbonați și semne de umiditate. Analiza SEM-EDX a relevat prezența bio- și anopoluării pe suprafața cărămizilor, crustele negre fiind compuse în principal din cristale de ghips și calcit, iar biocrusta conținând filamente organice și cristale de oxalat de calciu. Analiza XRD a permis estimarea temperaturilor de ardere a cărămizilor, indicând variații de la 800°C la 1100°C, iar probele arse la temperaturi mai ridicate prezintă compoziții mineralogice diferite, incluzând formarea de minerale de temperatură înaltă precum anortitul și wollastonitul. Mediul extern joacă un rol crucial în acumularea de substanțe organice și minerale pe suprafața cărămizilor, iar probele exterioare conțin concentrații mai mari de compuși precum hexadecanul și octadecanul, indicând o influență semnificativă a poluanților atmosferici asupra materialelor de construcție.

Studiul a demonstrat că poluarea atmosferică are un impact semnificativ asupra durabilității și integrității mortarelor din clădirile de patrimoniu medieval din Brașov. Analizele FTIR-ATR au relevat prezența carbonatului de calciu în mortarele din zonele interioare ale clădirilor, indicând utilizarea varului hidratat ca liant principal. Probele externe au prezentat compuși de meteorizație, cum ar fi taumazitul, indicând o degradare chimică semnificativă cauzată de poluanții atmosferici. Analiza SEM-EDX a evidențiat modificări microstructurale

și chimice în mortarele expuse la poluare, cu formarea de ettringit secundar care provoacă expansiune, crăpare și creșterea porozității, reducând integritatea structurală. Compoziția elementară diferită între probele interne și externe subliniază impactul mediului asupra durabilității mortarului. Cromatografia de gaze cuplată cu spectrometria de masă a arătat diferențe semnificative în compoziția chimică a depunerilor organice între probele interne și externe, cu concentrații mai mari de compuși organici precum hexadecanul și octadecanul în probele externe, sugerând o acumulare influențată de factorii de mediu externi. Prezența tridecanului și tetradecanului în concentrații mai mari în probele externe indică o contaminare continuă din mediul exterior. Aceste constatări subliniază rolul poluării atmosferice în alterarea compoziției chimice a materialelor de construcție și accentuează necesitatea unor strategii de conservare adaptate pentru protejarea patrimoniului cultural. Studiul a evidențiat importanța analizelor detaliate pentru înțelegerea proceselor de degradare și pentru dezvoltarea unor formule de mortar mai durabile, precum și pentru implementarea măsurilor de protecție care să prelungească viața clădirilor istorice în fața factorilor de mediu moderni.

O abordare integrată care combină monitorizarea continuă a poluării, utilizarea materialelor de construcție durabile și implementarea unor politici eficiente de reducere a poluării ar putea prelungi viața și conservarea patrimoniului cultural al Brașovului.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Du Plessis, C., A strategic framework for sustainable construction in developing countries. *Construction Management and Economics* **2007**, *25*, (1), 67-76.
2. Tanguay, G.; Berthold, E.; Rajaonson, J., A comprehensive strategy to identify indicators of sustainable heritage conservation. *CRTP Working Papers* **2014**, *2014*.
3. Revez, M. J.; Coghi, P.; Rodrigues, J. D.; Vaz Pinto, I., Analysing the Cost-Effectiveness of Heritage Conservation Interventions: A Methodological Proposal within Project STORM. *International Journal of Architectural Heritage* **2021**, *15*, (7), 985-999.
4. Arsovski, S.; Kwiatkowski, M.; Lewandowska, A.; Peshevska, D. J.; Sofeska, E.; Dymitrow, M., Can urban environmental problems be overcome? The case of Skopje-world's most polluted city. *Bulletin of Geography-Socio-Economic Series* **2018**, *40*, (40), 17-39.
5. Battista, G.; Vollaro, R. D., Correlation between air pollution and weather data in urban areas: Assessment of the city of Rome (Italy) as spatially and temporally independent regarding pollutants. *Atmospheric Environment* **2017**, *165*, 240-247.
6. Bungau, S.; Behl, T.; Aleya, L.; Bourgeade, P.; Aloui-Sosse, B.; Purza, A. L.; Abid, A.; Samuel, A. D., Expatriating the impact of anthropogenic aspects and climatic factors on long-term soil monitoring and management. *Environmental Science and Pollution Research*.
7. Christodoulakis, J.; Tzanis, C. G.; Varotsos, C. A.; Ferm, M.; Tidblad, J., Impacts of air pollution and climate on materials in Athens, Greece. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2017**, *17*, (1), 439-448.
8. Grontoft, T.; Verney-Carron, A.; Tidblad, J., Cleaning Costs for European Sheltered White Painted Steel and Modern Glass Surfaces Due to Air Pollution Since the Year 2000. *Atmosphere* **2019**, *10*, (4).
9. Patron, D.; Lyamani, H.; Titos, G.; Casquero-Vera, J. A.; Cardell, C.; Mocnik, G.; Alados-Arboledas, L.; Olmo, F. J., Monumental heritage exposure to urban black carbon pollution. *Atmospheric Environment* **2017**, *170*, 22-32.
10. Weichenthal, S., et al., How low can you go? Air pollution affects mortality at very low levels. *Science Advances* **2022**, *8*, (39), eabo3381.
11. Ghaffari, H. R.; Kamari, Z.; Hassanvand, M. S.; Fazlzadeh, M.; Heidari, M., Level of air BTEX in urban, rural and industrial regions of Bandar Abbas, Iran; indoor-outdoor relationships and probabilistic health risk assessment. *Environmental Research* **2021**, *200*, 111745.
12. Cai, M.; Ren, Y.; Gibilisco, R. G.; Grosselin, B.; McGillen, M. R.; Xue, C.; Mellouki, A.; Daële, V., Ambient BTEX Concentrations during the COVID-19 Lockdown in a Peri-Urban Environment (Orléans, France). *Atmosphere* **2022**, *13*, (1), 10.
13. Ruffolo, S. A.; La Russa, M. F.; Rovella, N.; Ricca, M., The Impact of Air Pollution on Stone Materials. *Environments* **2023**, *10*, (7), 119.

14. Li, X.; Yang, L.; Liu, Y.; Zhang, C.; Xu, X.; Mao, H.; Jin, T., Emissions of air pollutants from non-road construction machinery in Beijing from 2015 to 2019. *Environmental Pollution* **2023**, *317*, 120729.
15. Restrepo, C. E., Nitrogen Dioxide, Greenhouse Gas Emissions and Transportation in Urban Areas: Lessons From the Covid-19 Pandemic. *Frontiers in Environmental Science* **2021**, *9*.
16. He, T.; Tang, Y.; Cao, R.; Xia, N.; Li, B.; Du, E., Distinct urban-rural gradients of air NO₂ and SO₂ concentrations in response to emission reductions during 2015–2022 in Beijing, China. *Environmental Pollution* **2023**, *333*, 122021.
17. Garaga, R.; Gokhale, S.; Kota, S. H., Source apportionment of size-segregated atmospheric particles and the influence of particles deposition in the human respiratory tract in rural and urban locations of north-east India. *Chemosphere* **2020**, *255*, 126980.
18. Hama, S. M. L.; Kumar, P.; Harrison, R. M.; Bloss, W. J.; Khare, M.; Mishra, S.; Namdeo, A.; Sokhi, R.; Goodman, P.; Sharma, C., Four-year assessment of ambient particulate matter and trace gases in the Delhi-NCR region of India. *Sustainable Cities and Society* **2020**, *54*, 102003.
19. Ouyang, X.; Wei, X.; Li, Y.; Wang, X.-C.; Klemeš, J. J., Impacts of urban land morphology on PM_{2.5} concentration in the urban agglomerations of China. *Journal of Environmental Management* **2021**, *283*, 112000.
20. Bogdan, A.; Cioban, L. A.; Copolovici, D. M.; Chambre, D.; Copolovici, L., Pollutants and weathering compounds on medieval bricks of historic buildings from Brasov (Transylvania, Romania). *Urban Climate* **2024**, *55*, 101930.
21. Solongo, S.; Franken, C.; Tengis, S.; Ulambayar, E.; Tumor-Ochir, B., Multi-method (XRF, FTIR, TGA) analysis of ancient bricks from Karabalgasun : A preliminary study. *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences* **2020**, *60*, (01(233)), 1-8.
22. El-Aal, M. A.; Said, A. E.-A. A.; Abdallah, M. H.; Goda, M. N., Modified natural kaolin clay as an active, selective, and stable catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Sci Rep* **2022**, *12*, (1), 9407.
23. Klevtsov, D. P.; Logvinenko, V. A.; Zolotovskii, B. P.; Krivoruchko, O. P.; Buyanov, R. A., Kinetics of kaolinite dehydration and its dependence on mechanochemical activation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1988**, *33*, (2), 531-535.
24. Kubliha, M.; Trnovcová, V.; Ondruška, J.; Štubňa, I.; Bošák, O.; Kaljuvee, T., Comparison of dehydration in kaolin and illite using DC conductivity measurements. *Applied Clay Science* **2017**, *149*, 8-12.
25. Rocha, J.; Klinowski, J., The rehydration of metakaolinite to kaolinite. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, (8), 582-584.
26. Comite, V.; Fermo, P., The effects of air pollution on cultural heritage: The case study of Santa Maria delle Grazie al Naviglio Grande (Milan). *The European Physical Journal Plus* **2018**, *133*.
27. Babor, D.; Plian, D.; Judele, L., Environmental Impact of Concrete. *Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi, Constructions. Architecture Section* **2009**, *LV (LIX)*, (4), 27-36.
28. Chen, S.-S.; Mehta, P. K., Zeta potential and surface area measurements on ettringite. *Cement and Concrete Research* **1982**, *12*, (2), 257-259.
29. Lv, X.; Dong, Y.; Wang, R.; Lu, C.; Wang, X., Resistance improvement of cement mortar containing silica fume to external sulfate attacks at normal temperature. *Construction and Building Materials* **2020**, *258*, 119630.
30. Gaze, M. E.; Crammond, N. J., The formation of thaumasite in a cement:lime:sand mortar exposed to cold magnesium and potassium sulfate solutions. *Cement and Concrete Composites* **2000**, *22*, (3), 209-222.
31. Abubaker, F.; Lynsdale, C.; Cripps, J., Investigation of concrete-clay interaction with regards to the thaumasite form of sulfate attack. *Construction and Building Materials* **2014**, *67*, 88-94.
32. Nehdi, M.; Hayek, M., Behavior of blended cement mortars exposed to sulfate solutions cycling in relative humidity. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35*, (4), 731-742.
33. De Weerd, K.; Justnes, H., The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Composites* **2015**, *55*, 215-222.
34. Sekhaneh, W.; Shiyyb, A.; Arinat, M.; Gharaybeh, N., Use of FTIR and thermogravimetric analysis of ancient mortar from the church of the cross in Gerasa (Jordan) for conservation purposes. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **2020**, *20*, (3), 2020.
35. van Hees, R. P. J.; Binda, L.; Papayianni, I.; Toubakari, E., Characterisation and damage analysis of old mortars. *Materials and Structures* **2004**, *37*, (9), 644-648.
36. Mayo Corrochano, C.; Sanz Arauz, D., The historical mortars of the castle of Cifuentes (Guadalajara, Spain). *Conservar Património* **2022**, *41*, 19-32.