



**Universitatea Națională de Știință și Tehnologie**  
**POLITEHNICA București**  
**Școala Doctorală Inginerie Industrială și Robotică**



**Cătălin Alexandru G. BARBU**

# **TEZĂ DE DOCTORAT**

**Managementul inovării cu aplicații  
in realizarea produselor destinate  
protecției metalelor nobile**

***(REZUMAT)***

***Conducători științifici,***

**Prof.univ.habil.dr.ing.ec.mat. DHC Augustin SEMENESCU**

**Dr.habil.chim. Irina FIERESCU**

**- 2026 -**



# **Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București**

**Cătălin Alexandru G. BARBU**

## **TEZĂ DE DOCTORAT**

**Managementul inovării cu aplicații în realizarea  
produselor destinate protecției metalelor nobile  
(REZUMAT)**

### **COMISIA DE DOCTORAT**

|                        |                                                              |       |                                                                                 |
|------------------------|--------------------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Președinte             | Prof.univ.habil.dr. Dana<br>Corina DESELCU                   | de la | Universitatea Națională de<br>Știință și Tehnologie<br>POLITEHNICA București    |
| Conducător de doctorat | Prof.univ.habil.dr.ing.ec.<br>mat. DHC<br>Augustin SEMENESCU | de la | Universitatea Națională de<br>Știință și Tehnologie<br>POLITEHNICA București    |
| Conducător de doctorat | Dr. habil. chim.<br>Irina FIERASCU                           | de la | Universitatea de Științe<br>Agronomice și Medicină<br>Veterinară din București. |
| Referent               | Prof.univ.dr. Narcisa<br>BĂBEANU                             | de la | Universitatea de Științe<br>Agronomice și Medicină<br>Veterinară din București. |
| Referent               | Prof.univ.habil.dr.ing.ec.<br>Razvan Catalin DOBREA          | de la | Academia de Științe<br>Economice din București                                  |
| Referent               | Prof.univ.habil.dr.ing.<br>Vasile Iulian ANTONIAC            | de la | Universitatea Națională de<br>Știință și Tehnologie<br>POLITEHNICA București    |

## Mulțumiri

Prezentul demers științific a fost posibil cu alocarea unui timp însemnat pentru studiile doctorale, personal fiind motivat și determinat să ating obiectivele care să îmi ofere satisfacția „*lucrului bine făcut*”.

Elaborarea și finalizarea acestei teze de doctorat nu ar fi fost posibilă fără îndrumarea, sprijinul moral și încurajarea unor persoane extraordinare, cărora le sunt recunoscător și le adresez mulțumirile binemeritate.

Prezenta lucrare științifică a fost realizată sub îndrumarea directă a domnului **profesor universitar habil. dr. ing. ec. mat. Augustin SEMENESCU** și doamnei **Dr. habil. chim. Irina FIERASCU**, conducătorii științifici ai tezei de doctorat, care m-au sprijinit și m-au motivat, pe toată durata studiilor doctorale. Doresc să le mulțumesc pentru viziunea unică și experiența extrem de valoroasă pentru inovare, atât din punct de vedere științific, cât și din perspectiva aplicabilității imediate în mediul de afaceri, pentru exigența manifestată față de conținutul lucrării, dar și pentru sugestiile constructive, pentru răbdarea și înțelegerea cu care m-au abordat pe tot parcursul elaborării acestei lucrări.

Doresc să adresez mulțumiri domnului **Conf. univ. dr. ing. Cosmin Mihai COTRUȚ** pentru recomandările foarte utile în alegerea studiului de cercetare doctorală în domeniul științei și ingineriei materialelor nobile, de care sunt puternic legat, eu fiind Director în Banca Națională a României și având în subordine Monetăria Statului.

De asemenea, doresc să mulțumesc tuturor membrilor Facultății de Știința și Ingineria Materialelor și Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Chimie și Petrochimie – ICECHIM București, pentru susținerea lor și pentru aprecierea modului în care am încercat să fac acest pas înainte din viața mea.

Le transmit mulțumirile mele sincere domnilor profesori care mi-au făcut onoarea de a accepta propunerea de a fi numiți în comisia de susținere publică a tezei de doctorat.

Mulțumesc soției mele, pentru răbdarea și pentru încurajările atât de stimulatoare de-a lungul studiilor doctorale, mai ales în perioada finalizării acestei lucrări.

Nu în ultimul rând, doresc să adresez mulțumiri tuturor celor care, direct sau indirect, prin recomandările oferite și prin sprijinul acordat, au contribuit la finalizarea demersului meu științific.

## Cuprins

|                                                                                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Introducere.....</b>                                                                                                                               | <b>4</b>  |
| <b>Capitolul 4. Materiale, metode analiză, caracterizare și testare .....</b>                                                                         | <b>6</b>  |
| 4.1. Obiectivele tezei de doctorat .....                                                                                                              | 6         |
| 4.2. Metode de analiză și caracterizare.....                                                                                                          | 7         |
| 4.2.1. Tehnici cromatografice.....                                                                                                                    | 7         |
| 4.2.2. Metode spectrometrice .....                                                                                                                    | 7         |
| 4.2.3. Microscopie electronică.....                                                                                                                   | 8         |
| 4.2.4 Spectrometria de fluorescența de raze X (XRF).....                                                                                              | 8         |
| 4.3. Stabilirea și optimizarea metodelor moderne de extracție a fitoconstituenților din plante. Studii de caracterizare a materialelor obținute ..... | 8         |
| 4.3.1 Materialul vegetal.....                                                                                                                         | 8         |
| 4.3.2. Obținerea extractelor .....                                                                                                                    | 9         |
| 4.4. Studii de caracterizare a materialelor obținute (extracte în diferiți solvenți și uleiuri) .....                                                 | 10        |
| 4.4.1. Caracterizări prin cromatografia de lichide (HPLC) - extracte .....                                                                            | 10        |
| 4.4.2 Caracterizare prin cromatografie de gaze (GC-MS) a uleiurilor esențiale .....                                                                   | 11        |
| <b>Capitolul 5. Evaluarea comportamentului electrochimic a unor rășini pe substrat de Ag pentru protecția/curățarea artefactelor.....</b>             | <b>13</b> |
| 5.1. Obținerea materialelor de acoperire .....                                                                                                        | 13        |
| 5.1.1. Materiale utilizate.....                                                                                                                       | 13        |
| 5.1.2. Metode de caracterizare și testare.....                                                                                                        | 13        |
| 5.2. Caracterizarea fizico-chimică a discurilor de Ag acoperite și neacoperite .....                                                                  | 14        |
| 5.3. Evaluarea comportamentului electrochimic .....                                                                                                   | 16        |
| 5.4. Concluzii.....                                                                                                                                   | 18        |
| <b>Capitolul 6. Metalele prețioase- cereri, oferte, cotații pe plan mondial .....</b>                                                                 | <b>19</b> |
| 6.1. Informații privind oferta de metale prețioase .....                                                                                              | 19        |
| 6.2. Date referitoare la cererea de metale prețioase.....                                                                                             | 23        |
| 6.3. Pietele europene ale obiectelor și lingourilor de metale prețioase .....                                                                         | 24        |
| 6.3.1. Informații generale .....                                                                                                                      | 24        |
| 6.3.2. Detalierea situației pe piața elvețiană .....                                                                                                  | 25        |
| 6.3.3. Tranzacții financiare cu aur .....                                                                                                             | 28        |
| 6.4. Concluzii.....                                                                                                                                   | 30        |
| <b>Capitolul 7. Funcțiile metalelor prețioase în economie. Etaloane monetare.....</b>                                                                 | <b>30</b> |
| 7.1. Funcțiile metalelor prețioase în economie.....                                                                                                   | 30        |
| 7.1.1. Funcțiile metalelor prețioase .....                                                                                                            | 30        |
| 7.1.2. Despre etaloanele monetare ca măsură a valorilor materiale ale societății .....                                                                | 32        |
| 7.1.3. Concluzii .....                                                                                                                                | 36        |
| 7.2. Argintul - cererea, deficite și surplusuri, reciclarea deșeurilor.....                                                                           | 36        |
| 7.2.1. Cererea.....                                                                                                                                   | 36        |
| 7.2.2. Deficite și surplusuri.....                                                                                                                    | 37        |
| 7.2.3. Reciclarea deșeurilor .....                                                                                                                    | 38        |
| 7.3. Concluzii.....                                                                                                                                   | 39        |

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Concluzii, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare.....</b> | <b>39</b> |
| Concluzii generale .....                                                     | 39        |
| Contribuții personale .....                                                  | 41        |
| Direcții viitoare de cercetare.....                                          | 42        |
| <b>Lista lucrărilor științifice publicate .....</b>                          | <b>44</b> |

## **Introducere**

Protecția metalelor nobile împotriva coroziunii reprezintă un domeniu de cercetare de mare actualitate, având un impact semnificativ asupra durabilității și performanței componentelor utilizate în industrie și tehnologie. În contextul global actual, unde durabilitatea și sustenabilitatea devin priorități majore, dezvoltarea de soluții eficiente și ecologice pentru prevenirea coroziunii este esențială. Protecția și conservarea metalelor nobile, precum aurul, argintul și platina, reprezintă o preocupare esențială atât în domeniul științific, cât și în industrie, datorită valorii lor economice, estetice și functionale, și chiar de patrimoniu cultural. Aceste metale sunt utilizate pe scară largă în bijuterii, obiecte de patrimoniu, dispozitive electronice, catalizatori și în alte aplicații înalte, unde durabilitatea și performanța lor pe termen lung sunt cruciale. Cu toate acestea, coroziunea și degradarea acestor metale pot duce la pierderi semnificative, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere tehnologic. În acest context, dezvoltarea unor soluții eficiente, durabile și ecologice pentru protejarea metalelor nobile devine o prioritate de cercetare majoră.

În ultimele decenii, cercetările din domeniul protecției metalelor au crescut în complexitate și diversitate, fiind direcționate către metode inovatoare și sustenabile, care să substituie tehnicile bazate pe substanțe chimice de sinteză, adesea toxice și poluante. În această paradigmă, managementul inovării joacă un rol fundamental, deoarece permite explorarea, dezvoltarea și implementarea unor soluții originale, compatibile cu principiile dezvoltării durabile, unde studii trans și interdisciplinare au un rol complex în dezvoltarea de soluții originale.

În acest context, în teza de doctorat, intitulată "Managementul inovării cu aplicații în realizarea produselor destinate protecției metalelor nobile", demersul științific a avut două componente majore:

- explorarea și implementarea unor strategii inovatoare, respectiv utilizarea extractelor din plante ca agenți naturali de protecție pentru metale nobile (inhibitori de coroziune) și demonstrarea eficacității acestora.
- analiza dinamicii pieței metalelor prețioase asupra economiei naționale, respectiv internaționale, în vederea înțelegerii factorilor care le influențează prețul și rolul lor economic.

Prin abordarea integrată a managementului inovării, această teză urmărește să pună în valoare potențialul extractelor vegetale pentru a dezvolta soluții eficiente, eco-compatibile și adaptate cerințelor actuale ale industriei și mediului, oferind o perspectivă nouă asupra protecției metalelor nobile și deschizând drumuri spre viitoare cercetări și aplicații practice, precum și urmărirea evoluției prețurilor pe piețele internaționale (spot) și a factorilor macroeconomici care generează volatilitate, precum tensiunile geopolitice, inflația și politica dolarului american. Prin experimentele realizate și complexitatea studiului s-a contribuit la evoluția domeniului protecției metalelor nobile, promovându-se soluții inovatoare și sustenabile, ce combină eficiența tehnologică cu respectul pentru mediul înconjurător. Astfel, această lucrare face un pas important spre înnoirea și optimizarea metodelor de protecție a metalelor prețioase, oferind perspective promițătoare pentru cercetarea și dezvoltarea unor tehnologii alternative și prietenoase cu mediul, precum prognozarea tendințelor viitoare, cum ar fi impactul tranziției verzi asupra cererii de argint sau impactul tehnologiei asupra cererii de platină.

Metalele prețioase (aur, argint, platină și paladiu) sunt un tip specific de activ financiar și sunt una dintre cele mai populare instrumente de investiții. Dezvoltarea acestui segment al pieței financiare afectează în mod direct oportunitățile financiare și investiționale ale țării, pe care este capabilă să le realizeze, folosind medierea atât a instituțiilor financiare proprii cât și a celor mai relevante structuri cu capital străin. Un activ de rezervă suficient de prețios metalele face posibilă creșterea avantajele economice și sociale ale unei țări la nivel internațional. Evident, rezervele individuale de metale prețioase ale fiecărei țări se formează, în primul rând, în funcție de starea financiară și economică, precum și modificările cursurilor de schimb. Prin urmare, putem vorbi despre influența reciprocă a pieței metalelor prețioase și a altor subiecte asupra economiei naționale.

Aceste elemente de originalitate poziționează lucrarea ca o contribuție importantă și inovatoare în domeniul managementului inovării și al tehnologiilor de protecție a metalelor prețioase, având potențial de influență atât în cercetare, cât și în aplicare practică.

*Prezentul rezumat redă **selectiv** rezultatele originale (partea II – Contribuții originale), păstrând numerotarea originală a bibliografiei din teza de doctorat (selecție), precum și numerotarea originală a figurilor, tabelelor și ecuațiilor.*

## Partea a II-a – Contribuții originale

### Capitolul 4. Materiale, metode analiză, caracterizare și testare

#### 4.1. Obiectivele tezei de doctorat

Demersul științific a avut doua componente majore:

- explorarea și implementarea unor strategii inovatoare, respectiv utilizarea extractelor din plante ca agenți naturali de protecție pentru metale nobile (inhibitori de coroziune) și demonstrarea eficacității acestora. Utilizarea acoperirilor cu inhibitori de coroziune pe artefactele vechi din argint, din punct de vedere economic, are ca scop minimizarea costurilor pe termen lung legate de restaurare, întreținere și conservare, prin prevenirea degradării ireversibile a bunurilor de patrimoniu, avându-se în vedere evoluția preturilor metalelor nobile necesare pentru restaurări, în condițiile înlocuirii porțiunilor lipsa sau puternic corodate.
- a fost realizată o analiză a dinamicii pieței metalelor prețioase asupra economiei naționale, respectiv internaționale, în vederea înțelegerii factorilor care le influențează prețul și rolul lor economic.

Experimentele realizate în vederea îndeplinirii primei componente majore a cercetării au demonstrat claritatea beneficiilor utilizării extractelor de plante în dezvoltarea materialelor de protecție împotriva coroziunii metalelor nobile. Un aspect-cheie al cercetării a fost investigarea potențialului extractelor de plante ca substanțe active pentru formarea de straturi de protecție împotriva coroziunii. Utilizarea resurselor naturale în acest sens reprezintă o alternativă promițătoare și sustenabilă pentru formulările tradiționale, bogate în substanțe chimice sintetice. Extractele vegetale, datorită compoziției lor chimice complexe, care include compuși cu proprietăți inhibitoare a coroziunii, pot oferi o barieră eficientă și ecologică. În plus, aceste extracte sunt accesibile, biodegradabile și non-toxice, ceea ce le face ideale pentru aplicații în domeniul protecției metalelor, în concordanță cu obiectivele de dezvoltare durabilă și responsabilitate ecologică. Acestea pot preveni formarea de coroziune și pot prelungi durata de viață a componentelor, reducând în același timp impactul negativ asupra mediului. În plus, abordarea naturală a protecției are potențialul de a fi adaptată și integrată în procese industriale moderne, fiind compatibilă cu tehnologiile existente și posibilitatea de personalizare a formulărilor în funcție de cerințele specifice ale utilizatorilor. Aceste acoperiri sunt relativ ieftine în comparație cu procesele complexe de restaurare necesare după o coroziune avansată, asigurându-se o "viață" mai lungă a obiectelor în colecțiile muzeale sau private, eliminând cheltuielile majore pentru reparații majore.

Scopul practic al lucrării a fost:

✚ experimentarea posibilităților de utilizare a fitoconstituentilor din doua plante (menta și lavanda) în formulări protective împotriva coroziunii argintului, în diverse medii. În acest sens, au fost utilizate mai multe tehnici extractive pentru obținere de extracte naturale, acestea fiind caracterizate prin diverse metode analitice. Straturile protectoare au fost pe baza de rășini acrilice tip Paraloid 44 și Paraloid 72).

✚ conservarea valorii artistice și de piață, în esență, obiectivul fiind sustenabilitatea economică a procesului de conservare și restaurare a artefactelor din argint vechi, care este foarte fragil după expunerea la factorii de mediu.

✚ analiza a dinamicii pieței metalelor prețioase asupra economiei naționale, respectiv internaționale, în vederea înțelegerii factorilor care le influențează prețul și rolul lor economic.

Prin abordarea integrată a managementului inovării, această teză urmărește să pună în valoare potențialul extractelor vegetale pentru a dezvolta soluții eficiente, eco-compatibile și adaptate cerințelor actuale ale industriei și mediului, oferind o perspectivă nouă asupra protecției metalelor nobile și deschizând drumuri spre viitoare cercetări și aplicații practice, precum și urmărirea evoluției prețurilor pe piețele internaționale (spot) și a factorilor macroeconomici care generează volatilitate, precum tensiunile geopolitice, inflația și politica dolarului american. Prin experimentele realizate și complexitatea studiului s-a contribuit la evoluția domeniului protecției metalelor nobile, promovându-se soluții inovatoare și sustenabile, ce combină eficiența tehnologică cu respectul pentru mediul înconjurător. Astfel, această lucrare face un pas important spre înnoirea și optimizarea metodelor de protecție a metalelor prețioase, oferind perspective promițătoare pentru cercetarea și dezvoltarea unor tehnologii alternative și prietenoase cu mediul, precum prognozarea tendințelor viitoare, cum ar fi impactul tranziției verzi asupra cererii de argint sau impactul tehnologiei asupra cererii de platină.

## **4.2. Metode de analiză și caracterizare**

### **4.2.1. Tehnici cromatografice**

Din perspectiva tehnică, analizele cromatografice se concentrează pe separarea, identificarea și purificarea amestecurilor pentru a studia componentele lor. Acest proces implică două faze: faza mobilă și faza staționară. Amestecul, dizolvat într-un solvent în timpul fazei mobile, trece prin faza staționară. În acest context, interacțiunile dintre componentele amestecului și faza staționară generează variații în ratele de mișcare, facilitând astfel separarea componentelor. Aceste discrepanțe pot fi cauzate de absorbție, partiție, schimb ionic și greutate moleculară. Există diverse tehnici utilizate în funcție de substanțele analizate, inclusiv cromatografia gazoasă, cromatografia lichidă, cromatografia în strat subțire și cromatografia pe coloană. Aceasta tehnica este foarte adecvată pentru identificarea compusilor bioactivi din plante, care ulterior pot avea diverse aplicații [189, 190].

### **4.2.2. Metode spectrometrice**

**Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier** este o tehnică de măsurare pentru achiziția spectrelor în infraroșu. În locul înregistrării cantității de energie absorbită când frecvența luminii infraroșu este variată (monocromator), radiația IR este ghidată printr-un interferometru. După trecerea prin probă, semnalul măsurat reprezintă interferograma. Aplicând transformata Fourier acestui semnal, obținem un spectru identic cu forma convențională (dispersivă) a spectroscopiei IR. Metoda se bazează pe detecția vibrațiilor moleculare și este o tehnică adecvată mai ales pentru probe ce pot conține numeroși pigmenți, putându-se detecta atât grupele funcționale organice cât și cele anorganice.

**Spectrometrie UV-Vis (UV-VIS):** Spectroscopia de absorbție în ultraviolet și vizibil (UV-VIS) este una dintre cele mai vechi metode de spectroscopie moleculară. Lumina reprezintă un flux de fotoni, fiecare foton transportând o energie egală cu energia unei cuante. Când lungimea de undă crește, frecvența și energia per foton scad. Energia la nivel de foton va determina modul de interacție al acestuia cu mediul înconjurător. Fotonii cu energie electromagnetică mare (cum sunt radiațiile X și gamma), pot induce ionizare directă asupra mediului cu care vin în contact, în timp ce radiația IR și microundele, pot avea numai efecte termice. Culoarea este o importantă proprietate a substanței. Domeniul vizibil al spectrului electromagnetic este cuprins între 400 și 700 nm și corespunde domeniului percepției vizuale a

omului. Materialele au propria lor culoare specifică datorată absorbției lungimilor de undă din domeniul vizibil ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ) și strălucirii lor datorate emisiei lungimilor de undă a luminii vizibile. Aceste principii sunt foarte importante în fotosinteză, unde coloranții organici naturali (clorofile și caroteni) absorb lumina vizibilă de la soare și o convertesc în energie [191, 192].

#### **4.2.3. Microscopie electronică**

În *Microscopia Electronică de Scanare (sau de baleiaj)* – SEM imaginea produsă se bazează pe procese de suprafață și nu pe transmisie, microscopul fiind capabil să vizualizeze probe mai mari, și are o adâncime de penetrare mult mai mare, fiind astfel obținute imagini care sunt o bună reprezentare tridimensională a probei.

Imaginile de microscopie electronică sunt obținute prin baleierea suprafeței cu un fascicul de electroni a cărui energie poate fi de la 50 keV și poate ajunge la sute de keV, fiind astfel obținute informații despre morfologia suprafeței materialului de investigat [193].

#### **4.2.4 Spectrometria de fluorescență de raze X (XRF)**

Spectrometria de fluorescență de raze X (XRF) este o metodă nedistructivă, rapidă și se pot măsura analitic simultan multielemente, atât în probe solide, cât și lichide. Fluorescența de raze X reprezintă emisia radiației X caracteristice „secundare” (sau de fluorescență) dintr-un material excitat prin bombardarea cu radiații X de energie înaltă sau radiații gamma.

Aplicațiile sale sunt multiple, iar spectrele XRF acoperă majoritatea elementelor pe un domeniu de concentrație de  $100\% \div \mu\text{g/g}$ . Spectrometria de fluorescență de raze X este o metodă analitică de bază, dar este și una dintre puținele tehnici spectrometrice atomice care pot fi folosite în instrumente portabile. Având avantaje cum ar fi pregătirea prealabilă simplă a probei, analiza multielement rapidă și nedistructivă și abilitatea de a oferi o imagine de ansamblu a probelor necunoscute, într-o gamă variată de matrici (lichide, solide, șlamuri, pudră, pastă, filme subțiri, filtre de aer și multe altele), XRF reprezintă o analiză complementară perfectă altor tipuri de echipamente analitice din laboratoare. Datorită acestor avantaje, tehnica are foarte multe aplicații în cercetare, în zona industrială și în asigurarea calității [194].

### **4.3. Stabilirea și optimizarea metodelor moderne de extracție a fitoconstituenților din plante. Studii de caracterizare a materialelor obținute**

#### **4.3.1 Materialul vegetal**

Plantele de *Lavandula L. (lavandă)* și *Mentha piperita (menta piperită)* sunt recunoscute nu doar pentru proprietățile lor aromatice și terapeutice, ci și pentru potențialul lor în domeniul tehnologiilor de protecție a materialelor, în special ca inhibitori de coroziune.

Lavanda, cu florile sale violet-închise și aroma distinctă, este folosită adesea în parfumerie și aromaterapie. Pe lângă aceasta, extractele sale conțin diverși compuși bioactivi, precum linalool și linalil acetat, care au demonstrat efecte antioxidante și antimicrobiene. Aceste proprietăți pot ajuta la protejarea suprafețelor metalice de deteriorarea provocată de agenții de coroziune.

Pe de altă parte, menta, recunoscută pentru aroma sa proaspătă și cooling-ul pe care îl oferă, conține mentol, un compus cu activitate antioxidantă semnificativă. Studiile au arătat că extractele din menta piperită pot reduce formarea ruginii pe suprafețele metalice, prin inhibarea proceselor electrochimice care duc la coroziune.

În contextul obținerii extractelor vegetale, atât lavanda, cât și menta sunt alegeri excelente datorită ușurinței cu care pot fi cultivate și procesate.

#### 4.3.2. Obținerea extractelor

##### A. Pregătirea materialului vegetal

Uscarea materiei prime vegetale s-a realizat în condiții controlate de temperatură ( $T < 35^{\circ}\text{C}$ ). Ulterior, materialul vegetal se aduce la gradul de mărunțire corespunzător în vederea prelucrării, prin măcinare/mojarare.

##### B. Metode de extracție

##### B1. Extracția cu microunde (Mw) a materialelor vegetale

###### Reactivi și materiale

Amestec hidroalcoolic apă distilată : etanol 96% (Roth) (raport 1:1); cilindri gradați; sistem de digestie în recipient închis (Milestone Ethos Easy MA182-001); tuburi digestor din teflon.

###### Mod de lucru

Probele luate în lucru au fost tratate în mod similar, pentru toate materialele vegetale, dar și cu proba blank. Ca solvent de extracție a fost utilizat un amestec hidroalcoolic apă:etanol, etanol, și apa fiind aplicat un raport de 1:10 g/v, respectiv 3 g material vegetal : 30 mL solvent. Probele și solventul au fost adăugate individual în tuburi de teflon.

Materialele vegetale au fost supuse extracției la  $55^{\circ}\text{C}$  (cu  $T_1 = 20$  min încălzire până la  $55^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2 = 30$  min menținute la  $55^{\circ}\text{C}$  și  $T_3 = 10$  min răcire până la  $T^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$ ), cu o putere de microunde de 1000W. După finalizarea extracției, toate probele au fost filtrate pe hârtie de filtru și păstrate la frigider (Figura 4.4.). Aceeași procedură a fost utilizată și pentru toți cei trei solvenți utilizați.

##### B2. Extracția clasică la temperatură a materialelor vegetale

###### Reactivi și materiale

Amestec hidroalcoolic apă distilată : etanol 96% (Roth) (raport 1:1); cilindri gradați; pahare Berzelius (100 mL); sticlă de ceas; Etuvă Biobase Bov-T70C.

###### Mod de lucru

La fel ca în cazul extracției cu microunde, a fost utilizat un raport material vegetal : solvent de 1:10 g/v. În pahare Berzelius s-a amestecat materialul vegetal mărunțit cu solventul de extracție, urmând ca acestea să fie acoperite cu sticlă de ceas și introduse în etuvă. Extracția a avut loc timp de 2 ore, la o temperatură de  $50^{\circ}\text{C}$ . După finalizarea extracției, probele obținute au fost filtrate pe hârtie de filtru și păstrate la frigider pentru determinările viitoare (Figura 4.5.).

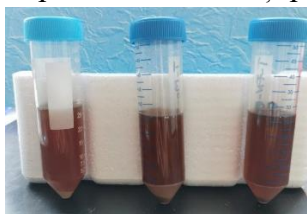


Figura 4.1. Aspectul probelor după obținerea lor



Figura 4.2. Aspectul probelor după obținerea lor

Aceeași procedură a fost utilizată pentru toți cei trei solvenți utilizați. În Tabelul 4.1. este prezentată codificarea probelor utilizate în cadrul prezentei teze de doctorat.

**Tabel 4.1. Codificare probe**

| <i>Planta</i>  | <i>Extracție clasică temperatură</i> |                                     |                    | <i>Extracție microunde</i>     |                                     |                    |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| <i>Solvent</i> | <i>Apa</i>                           | <i>Hidroalcoolic</i>                | <i>Etanol</i>      | <i>Apa</i>                     | <i>Hidroalcoolic</i>                | <i>Etanol</i>      |
| <i>lavanda</i> | Lavanda<br>Et H <sub>2</sub> O       | Lavanda Et H <sub>2</sub> O<br>EtOH | Lavanda<br>Et EtOH | Lavanda<br>Mw H <sub>2</sub> O | Lavanda Mw<br>H <sub>2</sub> O EtOH | Lavanda<br>Mw EtOH |
| <i>menta</i>   | Menta Et<br>H <sub>2</sub> O         | Menta Et H <sub>2</sub> O<br>EtOH   | Menta Et<br>EtOH   | Menta<br>Mw H <sub>2</sub> O   | Menta Mw H <sub>2</sub> O<br>EtOH   | Menta<br>Mw EtOH   |

#### 4.4. Studii de caracterizare a materialelor obținute (extracte în diferiți solvenți și uleiuri)

##### 4.4.1. Caracterizări prin cromatografia de lichide (HPLC) - extracte

Cuantificarea componentelor selectate a fost efectuată utilizând cromatografie lichidă de înaltă performanță cu detector cu sir de diode (HPLC-DAD, Rigol Technologies Inc., Beijing, China) utilizând o coloană Kinetex EVO C18 (150 × 4,6 mm, dimensiunea particulelor = 5 μm) la o temperatură de 30°C. Amestecurile de solvenți aplicate au fost următoarele: solventul A a constat din H<sub>2</sub>O cu 0,1% acid trifluoroacetic (TFA), iar solventul B a cuprins acetonitril (ACN) cu 0,1% TFA. Debitul a fost de 1 mL/min, cu o eluție în gradient cuprinsă între 2% și 100% B. Durata procesului a fost stabilită la 60 de minute, iar detecția a avut loc la o lungime de undă de 280 nm. Compușii de referință au fost de grad reactiv (Merck KGaA, Darmstadt, Germania) și au fost utilizați fără purificare ulterioară. Aceste soluții stoc au fost preparate cu o concentrație de 1000 μg/mL. Pentru a crea curbele de calibrare s-au utilizat concentrații diferite în funcție de compusul măsurat, fiind redată spre exemplificare cele pentru acid cafeic, acid siringic și epicatechina. Caracterizarile HPLC s-au realizat pentru extractele obținute în amestecurile de solvent etanol, apa, hidroalcoolic.

În urma analizării peakurilor cromatogramelor, în funcție de cantitățile de material vegetal luate în lucru, se poate observa că au fost extrase cantități semnificative de compuși fenolici (concentrațiile sunt exprimate în mg/L) – Tabel 4.2 și 4.3.

**Tabel 4.2. Concentrații calculate pentru extractele de lavandă**

| <i>concentration<br/>- mg/L</i> | <i>lavander<br/>oven H<sub>2</sub>O</i> | <i>lavander<br/>oven<br/>EtOH</i> | <i>lavander<br/>oven<br/>EtOH-<br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>lavander Mw<br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>lavander Mw<br/>EtOH</i> | <i>lavander Mw<br/>EtOH H<sub>2</sub>O</i> |
|---------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------|
| Acid protocatehic               | 0.462                                   | 0.628                             | 0.627                                                 | 0.655                                 | 0.645                       | 0.780                                      |
| Acid cafeic                     | 0.059                                   | 1.711                             | 1.711                                                 | 1.225                                 | 2.056                       | 2.519                                      |
| Acid siringic                   | 0.535                                   | 1.049                             | 1.761                                                 | 0.387                                 | 1.855                       | 1.497                                      |
| Epicatechina                    | 25.441                                  | 181.673                           | 385.651                                               | 623.333                               | 294.443                     | 630.037                                    |
| Acid ferulic                    | 5.520                                   | 33.376                            | 73.493                                                | 119.071                               | 64.365                      | 125.854                                    |
| Acid sinapic                    | 5.919                                   | 8.204                             | 12.023                                                | 12.756                                | 14.080                      | 16.799                                     |
| Isoquercetina                   | 5.824                                   | 12.288                            | 30.504                                                | 13.265                                | 20.172                      | 70.650                                     |
| Naringina                       | 0.908                                   | 7.067                             |                                                       | 7.630                                 | 9.577                       | 9.415                                      |
| Acid rozmarinic                 | 0.160                                   | 0.753                             | 0.500                                                 | 6.693                                 | 3.190                       | 7.300                                      |
| Resveratrol                     | 0.484                                   | 0.291                             | 1.462                                                 | 1.688                                 | 2.1                         | 1.571                                      |

**Tabel 4.3. Concentrații calculate pentru extractele de mentă (concentrație exprimată în mg/L)**

|  | <i>mint etuva H<sub>2</sub>O</i> | <i>mint etuva<br/>EtOH</i> | <i>mint<br/>etuva<br/>EtOH<br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>mint Mw<br/>H<sub>2</sub>O</i> | <i>mint<br/>Mw<br/>EtOH</i> | <i>mint Mw EtOH H<sub>2</sub>O</i> |
|--|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
|--|----------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|

|                   |        |         |         |         |         |         |
|-------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Acid protocatehic | 0.380  | 0.550   | 0.396   | 0.272   | 1.084   | 1.651   |
| Acid cafeic       | 1.149  | 2.682   | 9.123   | 2.858   | 7.123   | 14.326  |
| Acid sinapic      | 32.248 | 132.702 | 473.166 | 369.063 | 374.548 | 863.263 |
| Isoquercetina     | 56.583 | 39.498  | 7.846   | 104.662 | 129.348 | 356.225 |
| Naringina         | 2.275  | 2.201   | 3.029   | 2.631   | 4.367   | 6.099   |
| Acid rozmarinic   | 0.170  | 2.17    | 33.547  | 0.607   | 2.432   | 4.878   |
| Resveratrol       | 4.113  | 3.180   | 4.259   | 0.536   | 5.577   | 18.990  |

Din analizele efectuate se pot observa diferite între seturile de probe, în ceea ce privește compoziția chimică a acestora: în extractul de lavandă epicatechina are un conținut ridicat, în timp ce în extractul de mentă lipsește, isoquercetina și acidul rozmarinic se regăsesc în ambele extracte de plante, în timp ce naringina se regăsește doar în extractul de mentă (Figurile 4.13-4.14).

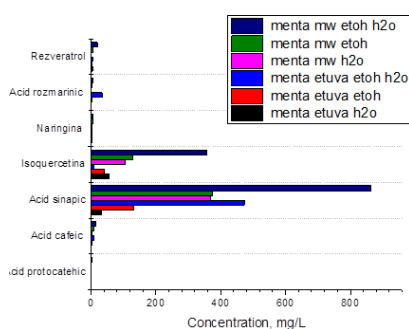


**Figura 4.3.** Reprezentarea grafică a concentrațiilor de compuși din extractele de mentă

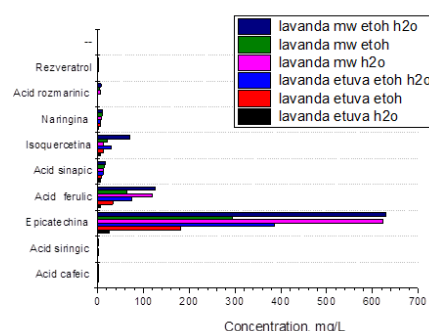


**Figura 4.4.** Reprezentarea grafică a concentrațiilor de compuși din extractele de lavandă

#### 4.4.2 Caracterizare prin cromatografie de gaze (GC-MS) a uleiurilor esențiale

Metoda cea mai adecvată pentru testarea compoziției chimice a uleiurilor este cromatografia de gaze (GC-MS). Analizele uleiurilor esențiale au fost efectuate cu ajutorul unui sistem de tip GC (HP GC System 6890 Series) cuplat cu un spectrometru de masă (HP Mass Selective Detector 5973) (Agilent Technologies, Diegem, Belgia). Separarea s-a făcut cu ajutorul unei coloane capilare Agilent J&W (FactorFour VF-5 ms, 30 m × 0,25 mm ID, 0,25 μm grosime a filmului). Drept gaz purtător s-a utilizat heliu cu un debit de 1 ml/min. Temperatura injectorului a fost setată la 250 °C, iar programul de temperatură stability după cum urmează: 8 minute la 40 °C, urmat de o creștere liniară de 5 °C/min până la 250 °C și apoi de 2 °C/min până la 300 °C, unde a fost menținută timp de 20 de minute.

Din spectrele obținute se poate observa că acestea prezintă o compoziție bogată în compuși fitochimici, și se pot considera potențiali candidați ca inhibitori de coroziune pentru continuarea testărilor în matrici polimerice, având în vedere că existența lor în probele analizate are o probabilitate mai mare de 90% (Tabel 4.4 – Tabel 4.6).

**Tabel 4.4. Compuși fitochimici din cromatograma GC-MS – ulei lavandă**

| Compus                                                                              | Timp retenție | Latime pic | Înălțime pic | Arie pic | Scor  | Baza pic |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------|--------------|----------|-------|----------|
| Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-; C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ; 8.682 | 8.682         | 0.176      | 867501       | 8E+06    | 73.41 | 93       |
| beta.-Myrcene; C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ; 11.154                             | 11.15         | 0.204      | 126856       | 1E+06    | 76.1  | 93       |

|                                                                                 |       |       |        |       |       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|----|
| Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-; C10 H16; 12.768               | 12.77 | 0.143 | 221446 | 5E+06 | 76.4  | 68 |
| Eucalyptol; C10 H18 O; 12.857                                                   | 12.86 | 0.176 | 93753  | 3E+06 | 76.49 | 43 |
| Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-; C10 H16; 13.282                     | 13.28 | 0.16  | 123423 | 1E+06 | 73.69 | 93 |
| Camphor; C10 H16 O; 18.110                                                      | 18.11 | 0.22  | 336604 | 7E+06 | 74.91 | 95 |
| 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-; C10 H18 O; 19.690         | 19.69 | 0.204 | 147730 | 3E+06 | 88.77 | 71 |
| alpha.-Terpineol; C10 H18 O; 20.323                                             | 20.32 | 0.248 | 197479 | 5E+06 | 76.23 | 59 |
| Geranyl angelate; C15 H24 O2; 28.222                                            | 28.22 | 0.253 | 785848 | 2E+07 | 79.83 | 69 |
| 4-Hexen-1-ol, 5-methyl-2-(1-methylethenyl)-, acetate; C12 H20 O2; 29.038        | 29.04 | 0.242 | 410317 | 7E+06 | 74.64 | 69 |
| Cyclohexene, 4-[(1E)-1,5-dimethyl-1,4-hexadien-1-yl]-1-methyl-; C15 H24; 35.487 | 35.49 | 0.149 | 282835 | 5E+06 | 71.29 | 93 |

Tabel 4.5. Compuși fitochimici din cromatograma GC-MS – ulei mentă

| Compus                                                                                            | Timp retenție | Latime pic | Înălțime pic | Arie pic | Scor  | Baza pic |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|------------|--------------|----------|-------|----------|
| Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 3,6,6-trimethyl-; C10 H16; 8.692                                        | 8.692         | 0.165      | 410560       | 4E+06    | 93.49 | 93       |
| Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-; C10 H16; 10.347                             | 10.35         | 0.11       | 164132       | 1E+06    | 95.81 | 93       |
| Cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-; C10 H16; 10.446                                      | 10.45         | 0.22       | 391864       | 4E+06    | 92.39 | 93       |
| Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-; C10 H16; 12.783                                 | 12.78         | 0.143      | 469305       | 1E+07    | 97.02 | 68       |
| Eucalyptol; C10 H18 O; 12.873                                                                     | 12.87         | 0.231      | 738091       | 3E+07    | 97.77 | 43       |
| l-Menthone; C10 H18 O; 18.678                                                                     | 18.68         | 0.292      | 3E+06        | 9E+07    | 93.67 | 112      |
| Benzofuran, 4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethyl-; C10 H14 O; 19.073                                   | 19.07         | 0.226      | 1E+06        | 8E+06    | 81.08 | 108      |
| Cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, trans-; C10 H18 O; 19.107                             | 19.11         | 0.248      | 890808       | 2E+07    | 89.92 | 112      |
| Cyclohexanemethanol, .alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, acetate; C12 H22 O2; 19.143                    | 19.14         | 0.292      | 643847       | 1E+07    | 72.34 | 71       |
| Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)-(./.-.); C10 H20 O; 19.652 | 19.65         | 0.017      | 2E+06        | 1E+08    | 97.9  | 81       |
| alpha.-Terpineol; C10 H18 O; 20.349                                                               | 20.35         | 0.198      | 69017        | 2E+06    | 93.1  | 59       |
| Pulegone; C10 H16 O; 22.564                                                                       | 22.56         | 0.275      | 296807       | 7E+06    | 97.14 | 81       |

|                                                                                                      |       |       |        |       |       |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-----|
| 2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-6-(1-methylethyl)-; C10 H16 O; 23.234                                   | 23.23 | 0.242 | 99565  | 2E+06 | 90.77 | 82  |
| Cyclohexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-, acetate, (1.alpha.,2.alpha.,5.beta.)-; C12 H22 O2; 25.122 | 25.12 | 0.017 | 2E+06  | 3E+07 | 96.9  | 95  |
| Caryophyllene; C15 H24; 30.442                                                                       | 30.44 | 0.215 | 291090 | 1E+07 | 97.37 | 133 |

## Capitolul 5. Evaluarea comportamentului electrochimic a unor rășini pe substrat de Ag pentru protecția/curățarea artefactelor

### 5.1. Obținerea materialelor de acoperire

#### 5.1.1. Materiale utilizate

Solventul utilizat au fost reactivi de calitate analitică (max. 0,005% H<sub>2</sub>O), furnizați de Merck KGaA (Darmstadt, Germania), Paraloid B44® și Paraloid B72® de la CTS (Italia, Originale Rohm și Haas), NaCl (Chimreactiv, România), și, respectiv, uleiuri esențiale de mentă și lavandă (Fares, România).

S-au obținut soluții de Paraloid B72 și Paraloid B44 sub formă de lipici puternic, dizolvând 5 g din fiecare rășină în 25 ml toluen. În fiecare soluție s-au adăugat 2 ml ulei esențial de mentă, respectiv 3 ml ulei esențial de lavandă, la agitare continuă pe un agitator magnetic (600 rpm).

Discurile de argint (diametrul de 22 mm, înălțimea de 2 mm) au fost spălate cu apă distilată și etanol, pentru a îndepărta contaminarea reziduală de la manipulare. După uscare la aer, acestea au fost acoperite cu 150  $\mu$ L din fiecare soluție și uscate la temperatura camerei până când s-a obținut o suprafață lucioasă și orice urmă de solvent a fost evaporată total. În Tabelul 5.1. sunt prezentate probele obținute.

**Tabel 5.1. Codificarea probelor utilizate în evaluarea comportamentului electrochimic**

| Nr.crt. | Proba  | Observații                                                                                                                                              |
|---------|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1       | Ag     | Disc din argint neacoperit                                                                                                                              |
| 2       | R1     | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B72                                                                                                    |
| 3       | R1-M   | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B72 în care a fost adăugați 2 mL de ulei esențial de mentă                                             |
| 4       | R1-M-L | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B72 în care a fost adăugați 2 mL de ulei esențial de mentă și 3 mL de ulei esențial pe bază de lavandă |
| 5       | R2     | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B44                                                                                                    |
| 6       | R2-M   | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B44 în care a fost adăugați 2 mL de ulei esențial de mentă                                             |
| 7       | R2-M-L | Disc din argint acoperit cu polimer tip Paraloid B44 în care a fost adăugați 2 mL de ulei esențial de mentă și 3 mL de ulei esențial pe bază de lavandă |

#### 5.1.2. Metode de caracterizare și testare

Caracterizarea substraturilor de argint a fost efectuată prin fluorescență cu raze X (XRF) și microscopie electronică cu scanare cu accesoriu EDX (SEM-EDX) pentru a confirma puritatea discurilor de argint utilizate în teste. De asemenea, au fost efectuate studii de lucru

(folosind un glossmetru PCE-GM80-ICA), în timp ce au fost efectuate analize de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) pentru a evalua compoziția acoperirilor dezvoltate.

Pentru a evalua conținutul de metal al substraturilor de argint testate și a identifica potențialele impurități din structura acestora, s-a folosit analiza de fluorescență cu raze X, și anume un echipament Vanta C Series Handheld XRF echipat cu un tub de raze X de 40 kV, anod de rodiu și detector de siliciu. Fiecare fascicul a avut un timp de achiziție de 60 de secunde în timpul procesului de analiză.

Pentru microscopia electronică cu scanare (SEM) a fost folosit un instrument Hitachi TM4000plus II (Hitachi HiTech), cuplat cu un accesoriu de spectrometrie cu raze X cu dispersie energetică (EDX - Oxford Instruments). Pentru a obține o caracterizare cât mai largă s-au avut în vedere următoarele caracteristici tehnice: detector BSE, tensiuni de accelerație de 5 kV, 10 kV sau 15 kV și domeniul de mărire între  $\times 100$ – $\times 100000$ .

Efectele estetice ale tratamentului asupra discurilor de argint au fost realizate prin teste de luciu în mai multe puncte. Pentru teste s-a folosit un glossmetru (PCE-GM80-ICA, echipat cu un senzor extern de luciu, iar măsurătorile s-au făcut pe o suprafață de 4,5 mm la un unghi de  $60^\circ$ .

Spectrele FTIR au fost obținute folosind un spectrometru Jasco FTIR 6300 (Jasco Corporation, Tokyo, Japonia) cuplat cu un accesoriu de reflexie totală atenuată cu cristal de diamant (lentila KRS5). Măsurătorile au fost efectuate în intervalul  $400$ – $4000\text{ cm}^{-1}$ , implicând 30 de scanări, cu o rezoluție de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Comportamentul electrochimic a unor rășini pe substrat de Ag a fost determinat în cadrul Laboratorului de Electrochimie și Ficționalizarea Suprafețelor din sălile JK209-JK214, din cadrul Facultății de Știință și Ingineria Materialelor (SIM), Universitatea Națională de Știință și Tehnologie POLITEHNICA București (UNSTPB).

Rezistența la coroziune a fost determinată prin tehnica *rezistenței la polarizare (tehnica Tafel)*. Această tehnică constă în trasarea curbelor de polarizare liniara implicând următorii pași:

- măsurarea potențialului de circuit deschis ( $E_{oc}$ ), pe o durată de 1 ora;
- trasarea curbelor de polarizare potențiodinamice de la  $-0,2\text{ V}$  (vs  $E_{oc}$ ) la  $+0,2\text{ V}$  (vs  $E_{oc}$ ) - curbe Tafel, cu o rată de scanare de  $0,167\text{ mV/s}$ .

Testele de evaluare a rezistenței la coroziune au fost realizate cu ajutorul unui Potențiostat/ Galvanostat (model PARSTAT 4000, producator Princeton Applied Research, USA) la care a fost cuplat un modul de curenți scăzuți (LCI, producător Princeton Applied Research, USA), iar curbele potențiodinamice au fost achiziționate cu ajutorul software-ului VersaStudio v.2.62.

Pentru realizarea testelor s-a utilizat o celulă de coroziune care are în componentă un electrod saturat de calomel (SCE) - electrod de referință, un electrod din platină - electrod auxiliar și electrodul de lucru care a constatat din eșantioanele investigate (Ag și Ag acoperit cu diferite rășini).

Testele au fost efectuate la temperatura camerei ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) utilizând o soluție salină (NaCl 3,5%) ca electrolit.

## 5.2. Caracterizarea fizico-chimică a discurilor de Ag acoperite și neacoperite

Din caracterizarea efectuată prin analiza XRF (în medie de cinci determinări), s-a observat că argintul este elementul major (aprox.  $94,5 \pm 2,3\%$ ) cu impurități datorate procesului de fabricație (Cu- cca.  $5,3\%$ , Ni- $0,05\%$ , Zn- $0,01\%$ , Sb- $0,01\%$ , Pb- $0,05\%$ ) (Figura 5.7).

Analiza SEM a relevat că suportul de suprafață nu prezintă zgârieturi majore sau alte tipuri de imperfecțiuni (Figura 5.8).

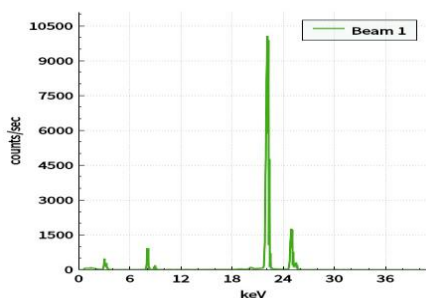


Figura 5.1. Spectru XRF al probelor de argint netratate

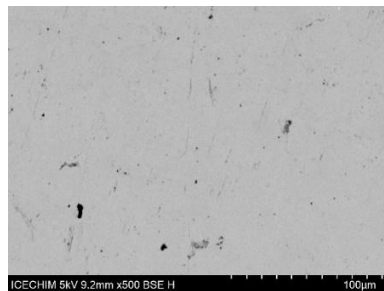


Figura 5.2. Imagine SEM a probelor de argint netratate

Figura 5.9 prezintă harta de distribuție a Ag (Figura 5.9.stinga) și Cu (Figura 5.9.mijloc), în timp ce spectrele EDX înregistrate sunt prezentate în Figura 5.9.dreapta.

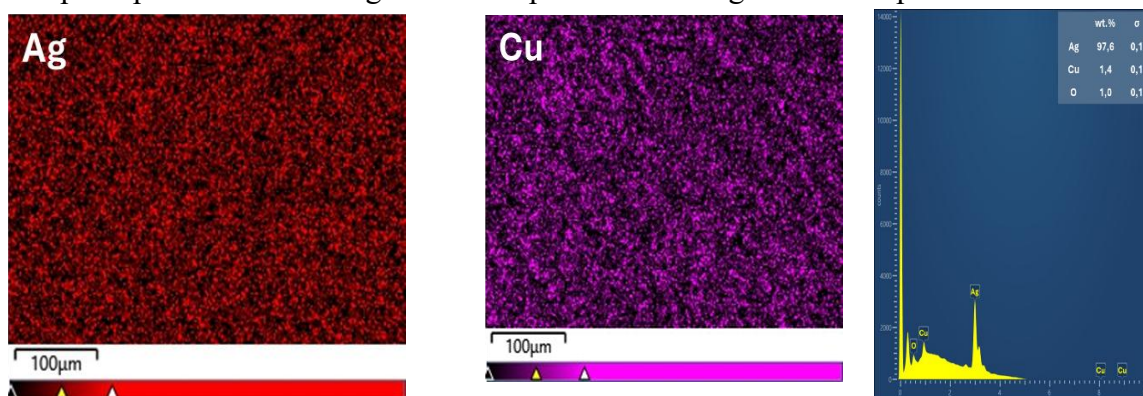


Figura 5.3. Harta de distribuție elementală a argintului (stinga), cuprului (mijloc) și spectrelor EDX (dreapta).

Rezultatele prezentate în Figura 5.9 confirmă constatările analizelor XRF. Astfel, diferențele înregistrate între cele două metode pot fi explicate prin caracteristicile fiecărei metode după cum urmează. În timp ce metoda XRF caracterizează întregul eșantion, analiza EDX este efectuată doar pe o zonă specifică a probei.

Spectrele FTIR prezentate în figurile 5.11 și 5.12 relevă o influență minoră a uleiurilor esențiale asupra compoziției finale a acoperirii, fără a fi înregistrate maxime de absorbție specifice.

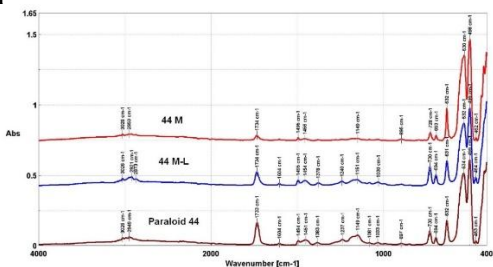


Figura 5.4. Spectrele FTIR ale Paraloid B44 cu Mentă, respectiv ulei esențial de Lavandula comparativ cu soluția martor

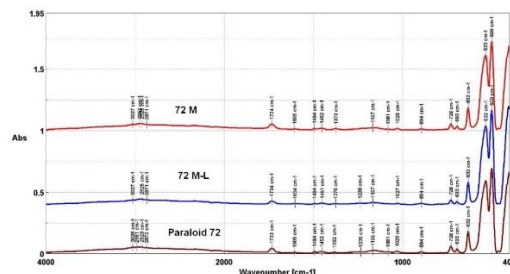


Figura 5.5. Spectrele FTIR ale Paraloid B72 cu ulei esențial Mentha, respectiv Lavandula comparativ cu soluția martor

Pentru a evalua rezultatele FTIR, trebuie luată în considerare compoziția celor două materiale de bază: ambele probe de Paraloid sunt copolimeri, B44 reprezentând un (copolimer acrilat de etil/metacrilat de metil), în timp ce B72 reprezintă un polietilmetacrilat/metilacrilat. Maximele înregistrate în toate cele șase probe pot fi atribuite amestecurilor de polimeri: pentru

ambele probe, vârfurile care apar la  $1733\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrației caracteristice de întindere a grupării ester carbonil, cele la cca.  $2981$  și  $2950\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite grupelor C–H,  $1494$  și  $1452$  grupelor  $\text{CH}_3$ , cele în jur de  $1380\text{ cm}^{-1}$  legăturilor simetrice  $\text{CH}_3$ , vârfurile de la  $1150$  și  $1030\text{ cm}^{-1}$  la legăturile C–C(=O)–O, în timp ce vârfurile în jurul valorii de  $894$  și  $728\text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor C–H [198].

***O concluzie majoră care poate fi trasă din analiza FTIR este că adăugarea uleiurilor esențiale nu influențează negativ (degradează) baza polimerică, menținând astfel probele de Paraloid.***

Măsurătorile testelor de luciu au fost efectuate în triplicat și rezultatul a fost media măsurărilor. Testele au fost efectuate înainte și după tratament la 24 și 48 de ore, utilizând ca probă martor un disc neacoperit. Studiile colorimetrice și testele de luciu nu au evidențiat nicio modificare majoră după adăugarea uleiurilor esențiale la tratamentul de acoperire în estetica discurilor de argint (tabelul 5.2) și figura 5.12.

**Tabel 5.2. Rezultatele obținute în urma testelor calorimetrice și de luciu**

| Material investigat | Timp [ore] |       |
|---------------------|------------|-------|
|                     | 24h        | 48h   |
| M (disc netratat)   | 375.7      | 375.7 |
| R1-M                | 345.1      | 344.9 |
| R1-M-L              | 336.7      | 332.4 |
| R2-M                | 329.9      | 328.3 |
| R2-M-L              | 348.5      | 337.1 |
| R1                  | 367.3      | 366.2 |
| R2                  | 354.1      | 352.3 |

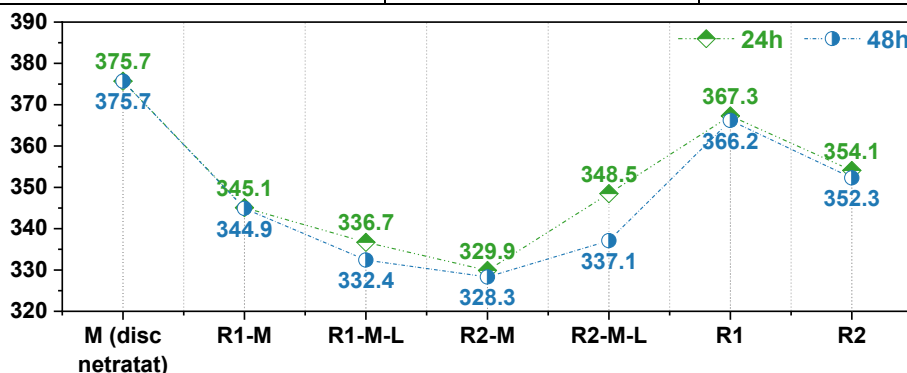


**Figura 5.6. Evoluția la 24 și 48 de ore a rezultatelor obținute în urma testelor calorimetrice și de luciu**

Influența materialului de acoperire este exprimată printr-o reducere minoră a parametrului de luciu, redus și mai mult prin adăugarea de uleiuri esențiale.

### 5.3. Evaluarea comportamentului electrochimic

Materialele testate au constat din discuri (neacoperite și acoperite) cu diametrul de 22 mm care au fost introduse într-un suport special din Teflon astfel încât doar una din suprafețe a fost în contact cu electrolitul și supusa testelor electrochimice.

Curbele Tafel corespunzătoare probelor testate sunt prezentate în Figura 5.20.

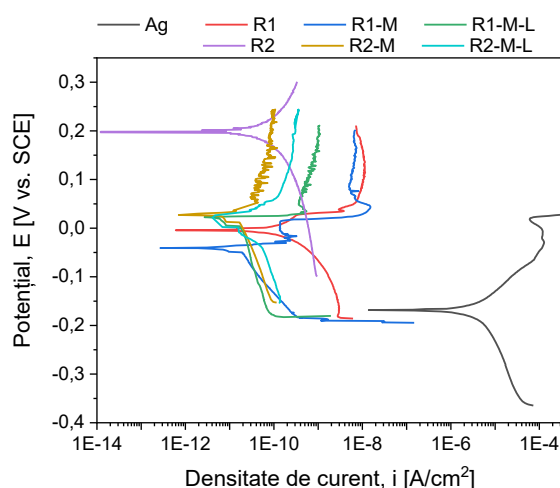


**Figura 5.7. Curba Tafel corespunzătoare probelor investigate în soluție salină 3,5% NaCl**

Prin extrapolarea curbelor Tafel au fost obținuți principalii parametri electrochimici ce oferă informații importante despre comportamentul electrochimic al materialelor studiate în cadrul prezentei teze de doctorat [199]. În Tabelul 5.3 se regăsesc valorile obținute pentru potențialul de coroziune și densitatea de curent de coroziune.

**Tabel 5.3 Principalii parametri electrochimici**

| Nr.crt. | Proba  | $E_{cor}$ (mV) | $i_{cor}$ (A/cm <sup>2</sup> ) |
|---------|--------|----------------|--------------------------------|
| 1       | Ag     | -167           | $4,98 \times 10^{-6}$          |
| 2       | R1     | -42            | $3,36 \times 10^{-10}$         |
| 3       | R1-M   | -40            | $3,83 \times 10^{-11}$         |
| 4       | R1-M-L | 20             | $5,03 \times 10^{-11}$         |
| 5       | R2     | 198            | $5,88 \times 10^{-11}$         |
| 6       | R2-M   | 27             | $2,20 \times 10^{-11}$         |
| 7       | R2-M-L | 22             | $4,83 \times 10^{-11}$         |

Rezistența la coroziune / comportamentul electrochimic poate fi examinat pe baza mai multor criterii de evaluare. Dintre cei mai importanți parametri electrochimici sunt potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ) și densitatea de curent de coroziune ( $i_{cor}$ ).

Pentru o mai bună vizualizare a rezultatelor obținute, valorile parametrilor  $E_{cor}$  și  $i_{cor}$  sunt reprezentați grafic în Figura 5.21.

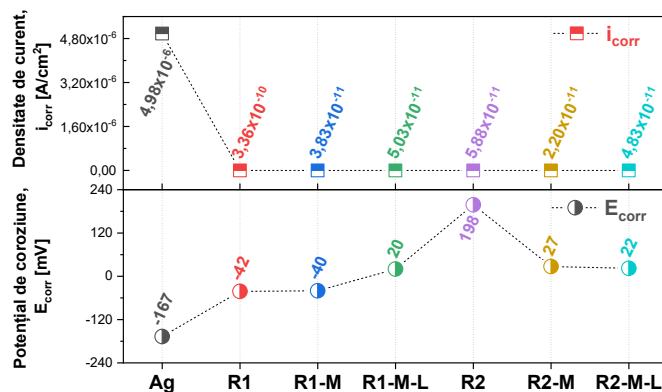


**Figura 5.8. Evoluția principalilor parametri de coroziune pentru materialele investigate**

Dacă luăm în considerare valoarea potențialului de coroziune ( $E_{cor}$ ), se consideră că valorile potențialului de coroziune  $E_{cor}$  mai electropozitive prezintă un mai bun comportament electrochimic.

Comparând valorile din tabelul 5.3, se observă că toate acoperirile au un potențial mai electropozitiv decât al argintului evidențiind faptul că indiferent de natura acoperirilor, acestea îmbunătățesc rezistența la coroziune a substratului. Cele mai electropozitive valori au fost înregistrate pentru acoperirile pe baza de rășina de tip 2, Paraloid B44 – probele codificate cu R2.

Măsurătorile electrochimice au arătat că cel mai electropozitiv potențial și drept urmare un mai bun comportament electrochimic este cel al probei R2 (198 mV), fiind urmat de probele R2-M (27 mV) și R2-M-L (22 mV). De asemenea se mai remarcă faptul că acoperirile pentru care a fost utilizat Paraloid B44 valori ale parametrului  $E_{cor}$  mai mici decât în cazul celor pe bază de Paraloid B72. Astfel, dintre acoperirile pe bază de Paraloid B44, se remarcă proba R1-M-L, care a înregistrat cel mai electropozitiv  $E_{cor}$  (20 mV), fiind urmată de proba R1-M (-40 mV) și proba R1 (-42 mV) [199].

Astfel din analiza evoluției parametrului  $E_{cor}$  se observă că utilizarea de Paraloid B72 duce la un mai bun comportament electrochimic, comparativ cu Paraloid B44. De asemenea mai este remarcat faptul că adăugarea uleiurilor esențiale de mentă și levănțică au efecte diferite în funcție de fiecare tip de rășină acrilică utilizată. Așadar atunci când uleiurile esențiale sunt adăugate în Paraloid B72, valorile potențialului sunt mai electronegative, evidențiind un mai slab comportament la coroziune față de rășina fără uleiuri (proba R2), în timp ce acoperirile pe bază de Paraloid B44 prezintă valori mai electropozitive după adăugarea uleiurilor, comparativ cu acoperirea fără uleiuri (proba R1).

Este cunoscut faptul că Paraloid B72 este cel mai utilizat material polimeric în Europa pentru conservarea obiectelor istorice și de artă, fiind adesea utilizat pentru obiectele pe bază de fier, aliaje de cupru și argint [202,201] ce sunt păstrate în interiorul muzeelor sau a altor clădiri de profil. La fel de utilizat este și Paraloid B44, diferența dintre cele două rășini fiind dată de compoziția chimică și de faptul că din punct de vedere al temperaturii de tranziție vitrosă ( $T_g$ ), Paraloid B44 prezintă o valoare mai mare a  $T_g$ , aceasta fiind de asemenea mai mare decât a temperaturii ambiante [202].

Este cunoscut faptul că o densitate de curent de coroziune ( $i_{cor}$ ) mică indică o bună rezistență la coroziune. Astfel, dacă luăm în considerare acest criteriu, cea mai mică valoare este cea a probei R2-M ( $2,20 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>) urmata de valoarea înregistrată în cazul probei R1-M ( $3,83 \times 10^{-11}$  A/cm<sup>2</sup>). Se observa ca toate acoperirile indiferent de natura acestora conduc la o îmbunătățire considerabilă a comportamentului electrochimic, valorile  $i_{cor}$  scăzând cu câteva ordine de mărime. De asemenea se observa ca introducerea extractului de menta conduce la o scădere a  $i_{cor}$  indiferent de tipul de rășină iar introducerea și a extractului de lavanda face ca valorile  $i_{cor}$  sa crească puțin dar nu depășesc valoarea înregistrată în cazul acoperirilor pe baza doar de rășină [199]. Analizând parametri electrochimici din tabelul de mai sus, se poate observa ca toate acoperirile, indiferent de natura acestora, conduc la îmbunătățirea comportamentului electrochimic al argintului.

#### 5.4. Concluzii

Rezistența la coroziune / comportamentul electrochimic poate fi examinat pe baza mai multor criterii de evaluare. Dintre cei mai importanți parametri electrochimici sunt potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ) și densitatea de curent de coroziune ( $i_{cor}$ ).

Dacă luăm în considerare valoarea potențialului de coroziune ( $E_{cor}$ ), se consideră că valorile potențialului de coroziune  $E_{cor}$  mai electropozitive prezintă un mai bun comportament electrochimic. Din studiile efectuate, se observa că toate acoperirile au un potențial mai

electropozitiv decât al argintului evidențiind faptul că indiferent de natura acoperirilor acestea îmbunătățesc rezistența la coroziune a substratului.

Din analizele fizico chimice se poate observa că adăugarea uleiurilor esențiale nu influențează negativ (degradează) baza polimerică, menținând astfel probele de Paraloid.

Materialele sintetizate nu afectează efectul estetic al suportului de argint.

Din analiza parametrilor electrochimici se poate observa că toate acoperirile, indiferent de natura lor, au o rezistență sporită la coroziune a argintului, și conduc la îmbunătățirea comportamentului electrochimic al argintului.

## Capitolul 6. Metalele prețioase- cereri, oferte, cotații pe plan mondial

Metalele prețioase (aur, argint, platină și paladiu) sunt un tip specific de activ financiar și sunt una dintre cele mai populare instrumente de investiții. Dezvoltarea acestui segment al pieței financiare afectează în mod direct oportunitățile financiare și investiționale ale țării, pe care este capabilă să le realizeze, folosind medierea atât a instituțiilor financiare proprii cât și a celor mai relevante structuri cu capital străin. Un activ de rezervă suficient de prețios metalele face posibilă creșterea avantajele economice și sociale ale unei țări la nivel internațional.

Evident, rezervele individuale de metale prețioase ale fiecărei țări se formează, în primul rând, în funcție de starea financiară și economică, precum și modificările cursurilor de schimb. Prin urmare, putem vorbi despre influența reciprocă a pieței metalelor prețioase și a altor subiecte asupra economiei naționale.

### 6.1. Informații privind oferta de metale prețioase

Ofertele de metale prețioase actuale provin în principal din următoarele surse: producție miniera (primară), aur vechi (secundară), vânzări oficiale, vânzări din sectorul particular, împrumuturi, vânzări la termen și vânzări CSI.

Se poate considera că producția miniera reprezintă însă singura sursă primară care produce fizic aceste metale și stă astfel la baza celorlalte activități. De altfel, pentru ultimele patru activități enumerate mai sus, metalul provine din stocuri, iar operațiunile în sine sunt cu caracter speculativ.

\* Prima oferta, și anume cea de sorginte miniera, va fi prezentată în continuare.

O statistică precisă a producției totale de aur și argint de la începuturile extragerii acestora este greu de făcut, date mai precise datând din anul 1493. Cifrele prezentate mai sus sunt culese și prelucrate din lucrările "*Aurul și Argintul*", autori Ion Lăzărescu și Vasile Brana, "*Les Poinçons de Garantie Internationaux pour L'or et L'argent*", "*Aurul Romanesc*" de Ion Rusu Abrudeanu, "*Aurul mit și realitate*" de Nicolae Murgu și Mugur Isărescu, publicațiile "*Gold și World Silver Survey*".

Estimativ, se poate aprecia că aurul extras până în anul 2000 se situează la nivelul a circa 138.442 tone, iar la argint, începând din anul 1493, s-a realizat o extracție de circa 651.698,2 tone.

Producția mondială extractivă de aur și argint, în anumite perioade de timp este prezentată în tabelul nr. 6.1.

**Tabel 6.1. Producția mondială extractivă de aur și argint, în anumite perioade de timp**

| Aur                    |      |             | Argint                 |      |             |
|------------------------|------|-------------|------------------------|------|-------------|
| Perioada               | Anul | Cantitate,t | Perioada               | Anul | Cantitate,t |
| 5000-500 i.e.n.        | -    | 4500        |                        |      |             |
| 501-146 i.e.n.         | -    | 1062        |                        |      |             |
| 147-395 i.e.n.         | -    | 3652        |                        |      |             |
| 396-1095               | -    | 70          |                        |      |             |
| 1096-1493              | -    | 1466        |                        |      |             |
| 1493-1602              | -    | 772         | 1493-1600              | -    | 1167        |
| 1603-1815              | -    | 3030        | 1601-1830              | -    | 6518        |
| 1816-1938              | -    | 36535       | 1831-1938              | -    | 346843      |
| 1939-1968              | -    | 29116       | 1939-1970              | -    | 221472      |
| Total parțial perioada |      | 80204       | Total parțial perioada |      | 576000      |
| 1970-1977              | 1970 | 1676        | 1971-1978              | 1971 | 9310        |
|                        | 1971 | 1639.6      |                        | 1972 | 9330        |
|                        | 1972 | 1580.5      |                        | 1973 | 9530        |
|                        | 1973 | 1516        |                        | 1974 | 9230        |
|                        | 1974 | 1428        |                        | 1975 | 9614        |
|                        | 1975 | 1368        |                        | 1976 | 10850       |
|                        | 1976 | 1404        |                        | 1977 | 10556       |
|                        | 1977 | 1411.1      |                        | 1978 | 10977       |
| Total parțial perioada |      | 12023.2     | Total parțial perioada |      | 79397       |
| 1986-1997              | 1986 | 1637        | 1979-1986              | -    | 96447       |
|                        | 1987 | 1733.6      | 1987-1996              | 1987 | 13485       |
|                        | 1988 | 1909.9      |                        | 1988 | 14123       |
|                        | 1989 | 2064.5      |                        | 1989 | 14357       |
|                        | 1990 | 2135        |                        | 1990 | 14314       |
|                        | 1991 | 2159.5      |                        | 1991 | 12901       |
|                        | 1992 | 2233        |                        | 1992 | 15016       |
|                        | 1993 | 2289.8      |                        | 1993 | 14289       |
|                        | 1994 | 2280        |                        | 1994 | 13801       |
|                        | 1995 | 2272        |                        | 1995 | 14894       |
|                        | 1996 | 2357.1      |                        | 1996 | 15320       |
|                        | 1997 | 2464.4      |                        |      |             |
| Total parțial perioada |      | 25535.8     | Total parțial perioada |      | 238947      |
| 1998-2023              | 1998 | 2481        | 1998-2023              | 1998 | 2060        |
|                        | 1999 | 2543        |                        | 1999 | 1950        |
|                        | 2000 | 2528        |                        | 2000 |             |
|                        | 2001 | 2557        |                        | 2001 |             |
|                        | 2002 | 2503        |                        | 2002 |             |
|                        | 2003 | 2516        |                        | 2003 |             |
|                        | 2004 | 2411        |                        | 2004 |             |
|                        | 2005 | 2446        |                        | 2005 |             |
|                        | 2006 | 2396        |                        | 2006 |             |
|                        | 2007 | 2331        |                        | 2007 |             |
|                        | 2008 | 2285        |                        | 2008 |             |
|                        | 2009 | 2481        |                        | 2009 |             |

|                        |       |      |                        |        |       |
|------------------------|-------|------|------------------------|--------|-------|
|                        | 2010  | 2586 |                        | 2010   |       |
|                        | 2011  | 2573 |                        | 2011   |       |
|                        | 2012  | 2558 |                        | 2012   |       |
|                        | 2013  | 2920 |                        | 2013   |       |
|                        | 2014  | 3020 |                        | 2014   |       |
|                        | 2015  | 3100 |                        | 2015   |       |
|                        | 2016  | 3236 |                        | 2016   |       |
|                        | 2017  | 3247 |                        | 2017   |       |
|                        | 2018  | 3310 |                        | 2018   | 27000 |
|                        | 2019  | 3463 |                        | 2019   | 27000 |
|                        | 2020  | 3241 |                        | 2020   | 25000 |
|                        | 2021  | 3090 |                        | 2021   | 25000 |
|                        | 2022  | 3100 |                        | 2022   | 26000 |
|                        | 2023  | 3000 |                        | 2023   | 26000 |
| Total parțial perioada | 71922 |      | Total parțial perioada | 160010 |       |

*Obs. Nu au fost găsite informații pentru perioada 2000-2017, legate de cantitatea de Ag extrasă pe plan mondial*

Evoluția comparativă a cantităților de metale oferite din extracțiile miniere și celor oferite din resturi și metale vechi, în perioada 1988-1996 a fost:

Cantitate totală mondială de metale provenind din ofertele de resturi industriale și metal vechi, în perioada 1988-1996, față de cea din producție, a fost cuprinsă între 17,9% - 25,4%, în medie de 20,45% pentru argint și 19%-27,4%, în medie 24,14% pentru aur.

Este interesant de arătat că la unele țări cu resurse naturale mai limitate, deci cu o producție extractivă mai scăzută, ofertele de aur provenite din resturi industriale și obiecte vechi sunt mult mai mari față de media procentuală menționată mai sus (anexa). Astfel: 362% în Japonia, 107,4% în Argentina, 80,5% în Franța, 51,0% în Iugoslavia, 42,8% în Republica Dominicană, 36,0% în Spania etc.

Cantitățile de metale recuperate sub formă de obiecte vechi sunt influențate de o serie de factori, astfel:

- creșterea pretului de vânzare a resturilor și obiectelor vechi de aur face ca cei care au investit să fie interesați de revânzarea acestora la preturi mai mari decât au fost achiziționate;
- invers, scăderea preturilor determină o micșorare a cantităților oferite spre vânzare precum și folosirea banilor pentru achiziții de obiecte noi în locul practicii constând din plata produselor noi cu bijuterii vechi; aceasta situație determină scăderea ofertelor de metale vechi, mărinde cererea de metal nou;
- lipsa unor tehnologii adecvate pentru reciclarea metalelor vechi care să răspundă cerințelor impuse de cerere în ceea ce privește calitatea obiectelor nou confecționate, limitează solicitările de metale vechi;
- crizele monetare determină mărirea activității pietelor de deseuri datorită ofertelor crescute de obiecte vechi.
- ofertele masive de obiecte vechi (cazul lichidării unor stocuri) au drept consecință imediată scăderea preturilor de valorificare a acestora;
- practica interesantă este cea folosită în unele zone ale Asiei, unde în mod tradițional bijuteriile se vând de producător în avans, ceea ce înseamnă că aurul cumpărat poate fi

vândut înapoi producătorului oricând în viitor la un pret mai mare; în mod obisnuit obiectele în aceasta zona au un titlu de 965%;

- datorita fluctuatiei dolarului, producatorii s-au orientat în directia achizitionarii obiectelor vechi pentru a le vinde pe piata internatională; totodata bare (lingouri) cu titlul mentionat mai sus au fost exportate în vederea rafinării si returnării ulterioare sub forma de bare.

În ceea ce priveste Romania, înainte de 1989, din activitati industriale, confectii bijuterii, stomatologice etc, rezultau anual deseuri si metale vechi în cantitati de circa 20-30 tone argint, circa 140-160 kg aur, circa 800-1000 kg platina si 60-80 kg rodiiu.

Argintul provenea (valori aproximative) din urmatoarele activitati: 29% electrotehnica, 31% din activitati speciale, 7% din chimie, 6% din metalurgie, 5% din constructii de masini si 22% din alte activitati.

Aurul rezulta din activitatile: circa 80% din electrotehnica, circa 6% din chimie, circa 3% din confectii bijuterii si circa 11% din alte activități.

Platina si rodiiul se recuperau din: chimie aproximativ 76%, industria usoara aproximativ 10% si din alte activități cam 14%.

Dupa anul 1989, activitatea de recuperare a scazut semnificativ în prima perioada, dupa care, neexistând reglementari clare în domeniu, aceasta s-a dispersat, fiind efectuata de firme private, fara sa existe o evidenta statistica asupra cantitatilor de metale rezultate din prelucrare.

\* A treia sursa privind ofertele de metale pretioase o reprezinta vânzările din sectorul oficial, reprezentat de institutii de felul: Fondul Monetar International, Băncile Centrale ale tarilor lumii si alte autoritati guvernamentale. Aceste institutii detin în tezaure cantitati mari de aur cu destinatie monetara care depășesc de câteva zeci de ori productia mondiala anuala.

În perioada 1970-1979 au avut loc vânzari importante de aur din stocurile institutiilor mai sus mentionate, pe primul loc situându-se F.M.I. cu aproximativ 200 t/an si Trezoreria S.U.A. cu circa 500 t/an. Motivatiile care au stat la baza acestor vânzari au fost diferite si anume: acordul din 1976 privind lichidarea treptata a stocului monetar de aur al F.M.I. si programul autoritatilor americane din anul 1978 de sprijinire a dolarului, datorita slabiciunii acestuia pe pietele de schimb.

În anul 1971 s-au mai efectuat unele vânzari în cantitate de 85 tone, cu intentia de a se stopa cresterea prefului aurului datorita evolutiei nedorite a dolarului.

Potrivit F.M.I., rezervele mondiale de aur ale sectorului oficial în anul 1990 totalizau 29.206,5 tone aur, iar la finele anului 1997 se situau la 27.742, 1 tone aur.

Din analiza comparativa a celor doua grafice, rezulta o tendinta de scadere a rezervei de aur monetar a băncilor. Astfel, într-o perioada de 25 de ani aceasta a scazut cu aproximativ 11%, ca rezultat a unei actiuni voluntare de diminuare a acestor stocuri.

Evolutia stocului de aur monetar, pe continente si tari industrializate, în perioada 1990-1997, evidentiaza faptul ca în anul 1997 acesta prezinta variatii fata de anul 1990, astfel: Europa cu 835 tone fata de 376 tone, Asia cu 1755 tone fata de 1628 tone, Africa cu 392 tone fata de 375 tone si scaderi la: America de sud cu 799 tone fata de 973 tone, Orientul Mijlociu cu 1087 tone fata de 1102 tone, tarile industrializate cu 22873 tone fata de 24753 tone.

Vanzarile din sectorul particular reprezinta de regula actiuni speculative si ele constau din cumpararea unor cantitati mari de aur în situatia deprecierei banilor, urmata la un anumit interval de timp de vânzarea unei parti din cantitatea achizitionata cu scopul de a beneficia de majorarea pretului. Cantitatile vândute de particulari la un moment dat pot fi semnificative, reprezentând 20-30% din oferta totala de aur.

Împrumuturile de aur și vanzarile la termen (lichidări de investiții) reprezintă rambursarea în metal a datoriilor contractate.

Vânzarile de aur CSI, al patrulea producător mondial, reprezintă achitarea datorilor valutare internaționale contractate de Rusia. Conform datelor prezentate de "Metals and Minerals" 1989-1993, aceste vânzări au avut un nivel minim de 90 tone în anul 1980 și un maxim de 425 tone în anul 1990.

## **6.2. Date referitoare la cererea de metale prețioase**

Cererea de metale prețioase reprezintă necesarul de consum care se împarte pe următoarele domenii de activitate: consum industrial, cumpărări în sectorul oficial (autorități), împrumuturi, investiții în aur și achiziții lingouri pentru tezaurizare.

În perioada 1987-1996 cererea mondială totală de metale prețioase a fost de : 32.024 tone aur și 222.018 tone argint.

Din aceste cantități activitățile de fabricare a bijuteriilor au utilizat circa 21.696 tone aur respectiv 67,7%, cele din domeniul electronic circa 1562 tone aur respectiv 4,9% și diverse alte activități circa 2786 tone respectiv 8,7%.

Argintul utilizat în diferitele procese de fabricație a fost repartizat astfel: în industrie circa 88.077,7 tone respectiv 40%, în domeniul fototehnic circa 64.385,6 tone, respectiv 29%, în domeniul bijuteriilor circa 57.601 tone respectiv 26% și în activitatea de vânzări oficiale de monede circa 8911,3 tone respective 4,1%

Cumpărările oficiale de aur au fost de 357 tone ceea ce reprezintă față de total cerere aproximativ 1,1%. Împrumuturile de aur, situate la nivelul de 275 de tone, au reprezentat circa 0,8 % din totalul cererii. Achizițiile de lingouri pentru tezaurizare au fost de 2733 tone aur respectiv, 8,5% din totalul cererii.

Din cele arătate mai sus, rezulta faptul că în prezent pentru operațiuni de fabricație, argintul a fost utilizat în proporție de 99,1 %, iar aurul în proporție de 81% față de începutul secolului, când acestea erau folosite în acest scop în proporție de 25%.

În perioada 1989-1998 s-a manifestat o tendință de scădere a investițiilor cu aproximativ 140 tone față de dezinvestiție, cantitate cu care de fapt s-a majorat oferta pe piață. De asemenea, s-a constatat o scădere a tezaurizărilor de la 530 tone în anul 1989, la 155 tone în anul 1998.

Cantitatea utilizată pentru investiții și tezaurizare reprezintă, în perioada analizată, 11% din total cerere pentru fabricații.

Referitor la platina, cererea totală a fost în anul 1992 de 114,9 tone, din care 107,7 tone pentru consum industrial, repartizat astfel: 43,9 tone pentru industria auto; 42,8 tone pentru bijuterii și 21,0 tone pentru alte activități. Investițiile în vederea tezaurizării s-au situat la 7,2 tone.

Cererea de paladiu în anul 1993 a fost de aproximativ 76 tone din care: cam 19 tone pentru catalizatori auto; aproximativ 51 tone pentru activitățile dentare și electronice și aproximativ 6 tone pentru bijuterii.

În ceea ce privește cererea și oferta de metale prețioase pe plan național se disting două perioade:

- a) Înainte de anul 1989, când oferta anuală oscila în jur de 2000 kg de aur și 100 tone de argint. Aceste cantități erau asigurate pentru aur în totalitate din producția extractivă, iar pentru argint circa 50-60% din producția extractivă și 40-50% stocuri ale B.N.R.. Metalele platinice erau asigurate din import (cele primare), din metale platinice vechi recuperate de regulă în țară (circa 1000 kg platina, circa 200 kg rodiiu respectiv paladiu) și din stocuri B.N.R.

Cererile de metale pretioase proveneau din domeniul industrial și bancar. Astfel, circa 300-400 kg aur, 80-100 tone argint, 1300-1500 kg platina, 180-200 kg rodiiu/paladiu se utilizau anual în activități industriale.

Principalele activități consumatoare erau:

- aur: electrotehnic (90%), alte activități (10%);
- argint: electrotehnica (55%), chimie (25%), materiale fotosensibile (15%), alte activități (5%);
- platina: chimie (80%), electrotehnică (11%), alte utilizări (8%);
- rodiiu și paladiu: electrotehnica și electronica (60%), chimie (30%), alte activități (8%).

Deseurile de aur și de argint care nu mai puteau fi prelucrate de agenții economici care le dețineau prin refolosiri, se preluau de B.N.R., după prelucrarea acestora în industria extractivă, sub forma de bare standard.

Celelalte tipuri de oferte sau solicitări (cereri) care apar pe piața occidentală erau interzise și nu se practicau, cu excepția unei perioade, înainte de 1973, când persoanele fizice puteau cumpăra de la B.N.R., pe baza de rețetă medicală, aur dentar.

b) După anul 1989, oferta și cererea industrială de metale pretioase au scăzut treptat, în fiecare an, odată și proporțional cu scăderea activităților industriale. În schimb, datorită unui proces de liberalizare nesupravegheat, fără a se crea instituțiile specifice domeniului, similare cu cele existente în țările occidentale, au început să se dezvolte unele activități caracteristice unei economii de piață, nu totdeauna licite.

### **6.3. Pietele europene ale obiectelor și lingourilor de metale pretioase**

#### **6.3.1. Informații generale**

În ceea ce privește situația obiectelor din metale pretioase trebuie arătat că pentru asigurarea circulației și comerțului liber cu produse în condițiile existentei unor reglementări unitare, a luat ființă piața comună europeană. Țările care au fondat această organizație precum și cele care urmează să adere au reglementări diferite în ceea ce privește garantarea obiectelor din metale pretioase, fapt care vine să creeze dificultăți importante în desfășurarea acestei activități. Astfel, cum s-a mai arătat, unele țări ca Anglia, Țările de Jos, Franța au exercitat un control pe parcursul mai multor secole prin birouri oficiale de garanție, altele ca Portugalia, Elveția, Finlanda etc. au același punct de vedere, în timp ce țări ca Germania obligă fabricantul să aplice marca națională, Grecia da dreptul, dar nu și obligația de certificare bijutierului, iar în Italia și în Belgia controlul de stat este facultativ.

În anul 1972, țările din A.E.L.E. (E.F.T.A) au semnat o convenție, prin care se impunea regimului național existent în fiecare țară un sistem de poansonare aplicabil numai obiectelor destinate importului-exportului în interiorul zonei. În această situație, unele țări ca Anglia, Finlanda, Portugalia și Elveția au păstrat sistemul național anterior, aplicând în același timp și pe cel stabilit prin convenție. Alte țări, ca Suedia și Norvegia, au renunțat la sistemul național în favoarea celui stabilit de A.E.L.E..

Această convenție, care avea un număr mic de țări membre, în timp ce numărul de titluri recunoscute oficial era de trei pentru aur și una pentru platina, urmărea să reglementeze schimburile internaționale între țările membre ale unei zone destinate liberului schimb. Convenția nu putea în nici un fel să rezolve problemele care se puneau în interiorul Pieții Comune Europene, care presupunea un spațiu fără frontiere interne, unde liberă circulație a marfurilor să fie asigurată.

Având în vedere cele de mai sus, a fost luată în considerare necesitatea unei armonizări pentru eliminarea obstacolelor și asigurarea liberei circulații a obiectelor din metale pretioase

în Comunitate. Astfel, Comisia Comunității Europene a elaborat în anul 1993 o propunere de Directivă a Consiliului privind obiectele din metale pretioase. Aceasta reglementare, care era încă sub formă de proiect în anul 1995, desființa caracterul obligatoriu al marcării de către un birou oficial și propunea ca fabricantul, mandatarul sau responsabilul cu punerea în vânzare să fie cei care asigură regulile de garanție. Propunerea făcută în Directivă prevede că pentru a se asigura conformitatea obiectelor fabricantul sau mandatarul sau trebuie să aleagă între:

- fabricantul, sub supravegherea organismului notificat, se angajează și justifică, bazat pe o documentație, că aplică sistemele de calitate ale C.E. el fiind Acela care aplică poansonul de titlu și e cel de notorietate
- fabricantul, în afară de faptul că aplică cele două poansoane, însoțește un certificat de conformitate C.E. care conține numele și adresa fabricantului a mandatarului sau a responsabilului, litera "e" descrierea lucrării titlul și specificarea organismului de notificare
- Supunerea lucrărilor la o verificare efectuată de o terță parte, ceea ce înseamnă un organism notificat care verifică și atestă că obiectele corespund exigențelor cerute, acesta efectuează un control statistic al titlurilor operând prin sondaj, avându-se în vedere faptul că nivelul de calitate standard corespunde la o probabilitate de acceptare de 95% cu un procentaj de neconformitate inferior lui 1%

În concluzie, prevederile stabilite în anul 1972 de A.E.L., deși nu satisfac din punct de vedere al liberei circulații a produselor, constituie singura reglementare oficială în vigoare

În opoziție cu situația confuză a reglementărilor privind piața obiectelor din metale formă de bare, lingouri, plachete și monede se realizează într-un cadru bine organizat și după reglementări bine stabilite. Astfel, centrele de comercializare europene sunt localizate la Londra, Zurich, Frankfurt și Paris. În ceea ce privește USA, până în 1974 cetățenii americani nu aveau dreptul să facă operațiuni de comercializare și teaurizare cu aur, motiv pentru care, abia după abrogarea acestei prevederi, piața din New York a revenit pe un loc central în acest comerț, barometrul activității rămânând totuși centrul de la Londra.

### **6.3.2. Detalierea situației pe piața elvetiană**

Zürich Gold Pool cu sediul în Elveția la Zürich, este constituită din trei membri: Union Bank of Switzerland (U.B.S.), Swiss Bank Corporation (S.B.C.) și Credit Suisse și specialiștii birourilor de comerț cu metale pretioase din Zurich, Basel, Geneva, Lausanne, Chiasso și Lugano. Cele trei bănci, cu partea lor de capital și rezervele publicate de peste 20 miliarde USD, sunt printre cele mai renumite organizații financiare, recunoscute de agențiile internaționale de rating.

Membrii rafinăriilor asociate băncilor sunt Argor-Heraeus S.A., Mendrisio (U.B.S.), Métaux Précieux S.A. Metalor, Neuchâtel (S.B.C.) și Valcambi S.A., Balerna (C.S.). Produc un sortiment diversificat de bare din metale pretioase de toate calitățile, astfel încât acesta să corespundă într-o paletă cât mai largă cerințelor investitorilor. Aceste bare sunt recunoscute ca fiind bune de livrare (good delivery) în întreaga lume. În plus, se oferă servicii de procesare a metalelor pretioase incluzând rafinarea metalelor, reciclarea resturilor și obținerea unor produse cu largă aplicabilitate industrială. De asemenea, firme specializate oferă servicii competente de desfacere pentru operatorii profesioniști.

Piața elvetiană de metale pretioase este o piață liberă interbancară, unde prețurile sunt stabilite după negociere, pe baza cererii și ofertei. Legislația specifică prin care se guvernează comerțul cu metale pretioase este "Swiss Federal Act" din anul 1933, privind controlul tranzacțiilor cu metale pretioase și este destinată în primul rând protejării consumatorului. Alte câteva reglementări au fost stabilite prin "Swiss Federal Banking Act" cu referire la justificarea

tranzacțiilor cu metale pretioase și raportul cerintelor de capital pentru companiile interesate. În conformitate cu aceste regulamente, orice persoană se poate angaja în astfel de tranzacții, cu condiția ca să își limiteze activitatea la baterea monedelor oficiale și poansonarea corespunzătoare a barelor cu finetea de 995% pentru aur, 999% pentru argint și 999,5% pentru platina și paladiu. Fabricarea produselor de rafinare se poate efectua numai în condițiile în care persoana juridică deține o licență de rafinare emisă de Biroul Central pentru Controlul Metalelor Pretioase. Comerțul profesional necesită o licență pentru comerțul de rafinare a produselor, emisă de aceeași autoritate. Prin măsurile luate, Elveția a asigurat un cadru favorabil pentru activități pe piața metalelor pretioase, astfel: lipsa restricțiilor oficiale privind intrările sau ieșirile de capital sau de metale pretioase; mișcările de metale pretioase se declară numai în scopuri statistice; aurul sub formă de monede oficiale și barele poansonate destinate tranzacțiilor bancare sunt scutite de orice fel de taxe, argintul, platina și paladiu se supun îndatoririlor obișnuite și taxelor de vânzare (6,2-9,3% în funcție de natura tranzacției) și crearea unui sistem financiar dezvoltat.

#### *Preturi*

Membrii Cartelului Aurului din Zürich operează ca parteneri principali, cumpărând și vânzând în cont propriu. Preturile sunt cotate permanent între orele 08:00 și 17:00 la băncile locale, în fiecare zi lucrătoare. Cotațiile sunt exprimate în USD/uncie fină sau în Sfr/kg fin. La cerere, cotațiile se pot face în orice tip de valută convertibilă la zi, conform ratei de schimb a pieței valutare din regiunea respectivă. Tranzacțiile cu clienți se fac la un pret stabilit de comun acord cu toți membrii Cartelului și care este de regulă în jur de 3S/uncia fină sau 250 Sfr/kg. Acest pret poate prezenta unele variații, în funcție de condițiile de pe piață. Pretul Cartelului este considerat pret oficial pe piața aurului de la Zurich. Preturile cotate se aplică la barele standard, iar pentru lingouri mai mici sau de o calitate superioară, preturile se formează prin adăugarea la pretul barei standard a unei valori suplimentare.

#### *Ordine*

Membrii Cartelului Aurului din Zürich acceptă executarea ordinelor de vânzare-cumpărare la pretul pieței de la momentul primirii ordinului sau la termen. Ordinele, dacă nu sunt alte înțelegeri, sunt acceptate numai în timpul orelor de tranzacționare.

#### *Achitarea*

În cazul barelor de aur, pretul se bazează pe greutatea aurului pur conținut în bară, aproximativ cu 3 zecimale pentru uncii și 5 zecimle pentru kilogram, iar aurul sub formă de plachetă sau "biscuit" care are de regulă titlul de 999,9% se achită pe bucată.

Depozitarea barelor și a monedelor din aur sau argint

Pastrarea lingourilor și a monedelor se poate face în depozite colective sau depozite individuale.

În situația în care nu sunt dispoziții speciale, toate barele de aur vor fi stocate în depozite colective, cu condiția ca acestea să fie de calitate, dimensiunea și forma obișnuite. Monedele trebuie să fie standardizate și de serie mare de fabricație.

Barele sau monedele fiecărui depunător pot fi pastrate și în depozite individuale, sub formă de stocuri proprii. Când depun bare standard, depunătorul primește o listă cu seria și greutatea fiecărei bare.

#### *Conturile în metale*

Prin conturi în metale se înțelege că barele sau monedele de aur sunt încredințate depozitului, după greutate în cazul barelor sau după număr de bucăți în cazul monedelor. Pe perioada când metalele sunt lasate în cont, depunătorul care deține depozitul nu este proprietar

legal al acestuia. Titlul de detonator al contului se refera la barele standard sau la monede care corespund calitativ standardelor comerciale. Daca titlul de detonator al contului se solicita pentru o cantitate mai mica decat greutatea unei bare standard, solicitantului contului trebuie sa plateasca o suprataxa corespunzatoare pentru predarea de cantitati mai mici.

#### *Livrarea*

Livrarea si plata trebuie facute in decursul a doua zile lucratoare de la data tranzactiei. Locul livrării este biroul membrilor Cartelului in care a fost facuta tranzactia sau un alt loc preferat la data efectuării operatiunii.

Livrarea se face la biroul membrilor Cartelului unde se afla deschis contul. In situatia in care, din motive independente de vointa membrilor cartelului, nu este posibila livrarea sub forma prevazuta in contract sau in acest loc, livrarea se poate face in orice loc si sub orice forma, in interesul clientului, pe riscul si cheltuiala acestuia.

Livrarea fizica a metalului existent intr-un cont sau a unei parti din acesta, se face fara implicarea membrilor Cartelului la care este deschis contul. Costurile legate de livrarea in alt loc sunt achitate de persoanele care primesc marfa. Livrarea fizica intr-un cont de siguranta sau intr-un cont creditor in metale, se face fara conditii, cu obligatia ca primitorul sa suporte toate cheltuielile legate de transportul metalului la locul unde este deschis contul.

Transferul de metale dintr-un cont deschis de un membru al Cartelului, intr-un cont deschis de un alt membru al Cartelului, este scutit in general de obligatii. Membrii Cartelului isi rezerva insa dreptul de a incasa o taxa pentru transferul individual, daca un cont in metal este folosit partial sau exclusiv pentru transferuri între terte parti si nu direct între membrii Cartelului.

#### *Seifuri de depozit*

Cumparatorii sau depunatorii pot sa pastreze aurul in seifuri personale de orice marime, inchiriate de la membrii Cartelului.

#### *Tranzactii forward (cu anticipatie)*

Membrii Cartelului Aurului de la Zürich efectueaza operatiuni de cumpărare si vânzare de metale pretioase in vederea livrării către solicitanti la orice dată, intr-un interval de 12 luni calendaristice scurse de la data tranzactiei. Pretul cerut pentru livrarea in avans (fata de data platii) reprezinta pretul barelor standard la data tranzactiei, la care se adauga un discount. Contractele se pot incheia pentru cantitati de minim 100 uncii.

Clientii care nu garantaza cu o linie de credit deschisa pentru tranzactiile cu aur, trebuie sa depuna la data tranzactiei, un aconto. Acesta poate sa fie sub forma unui depozit "cash" sau de comun accord cu banca, sub alte forme. De asemenea el poate fi depus ca garantie in conturi de siguranta.

Lichidarea unui contract forward incheiat anterior poate fi efectuata oricand inainte de termen, făcând o alta tranzactie cu acelasi termen ca tranzactia originala

La termen, cele doua contracte se regularizeaza, clientul fiind debitat sau creditat cu diferenta de pret. Daca clientul decide sa faca sau sa retraga o livrare importanta de metale din contract, acesta este debitat sau creditat in contul de metal, iar valoarea contractului este creditata sau debitata in contul current cu effect incepand de la data termenului contractului. In situatia in care clientul doreste sa reinnoiasca la termen un contract forward, vechiul contract este lichidat, iar diferenta de pret este debitata sau returnata clientului cu effect incepand de la data termenului. Noul contract, incheiat la aceeasi data, se face la pretul pietei din acel moment.

In Elvetia, livrarile fizice (pe teritoriul țării) de argint, platina si paladiu, spre deosebire de aur, sunt supuse taxelor de vânzare, astfel:

- pentru vânzarea de către un angrosist (bancă) unui alt angrosist care cumpără în interes personal sau pentru investiție, se percepe o taxă de 6,2% din prețul vânzării;
- pentru vânzarea de către un angrosist altui angrosist care cumpără pentru revânzare, se percepe o taxă de 9,3%.

În situația în care cumpărătorul cere băncii depozitarea metalului într-un cont individual sau colectiv, în nume propriu, cumpărătorul este considerat proprietarul metalului. Când achiziția și livrarea metalului într-un cont de siguranță nu se efectuează simultan, se percep taxe pentru metalul depozitat. Dacă metalul depozitat provine din exterior, depozitarul trebuie să prezinte o copie a declarației de import, stampilată de autorități, din care să rezulte că obligațiile și taxele au fost achitate la frontieră.

Sunt scutite de taxe vânzările fizice de metal către un angrosist dacă acesta urmează să fie exportat din Elveția. Cumpărătorul trebuie să dovedească bancii, printr-o copie a declarației de export stampilată de autorități, că metalul a fost exportat.

Tranzacțiile prin care metalul intră într-un cont de metal fără livrare fizică sunt, de asemenea, scutite de taxe. Dacă detinatorul contului își exercită dreptul de a ridica din cont livrarea de metal în formă fizică, pe teritoriul elvețian, metalul devine taxabil la valoarea de pe piață la data livrării.

Valoarea minimă pentru încheierea unui contract este de 5000 de uncii argint.

Dintre cele șase metale din grupa platinei, numai platina și paladiul prezintă importanță ca instrumente pentru investiții. Aceste două metale intră în piața interbancară. Cotația de preț este utilizată mai ales pentru livrările loco Zürich. Cooperarea între piețele din Zürich și Londra a început în anul 1979 cu standardul pentru barele "good delivery" (bune de livrare) și lista topitorilor și probatorilor acceptați. În anul 1989, membrii pieței din Londra a Platinei și Paladiului (LPPM), în colaborare cu membrii de la Zürich Gold Pool, au început să stabilească fixingul de două ori pe zi pentru cele două metale.

Piața platinei și a paladiului fiind, în comparație cu cea a aurului și argintului destul de mică, cererea globală a acestor două metale nu depășește 100 tone/an și volumul negocierilor pe piața liberă nu reprezintă decât o fracțiune din această cantitate, prețul acestora putând fi foarte ușor influențat de cei doi producători: Africa de Sud și CSI. Îngustimea pieței favorizează speculațiile, motiv pentru care cele două metale nu pot fi recomandate decât investitorilor curajoși.

### **6.3.3. Tranzacții financiare cu aur**

În ceea ce privește aurul, se precizează că pe plan mondial acesta se prezintă sub o multitudine de forme tipice, care se pot grupa astfel: standardizate, pentru scopuri industriale sau pentru investiții și nestandardizate sau inovative, cu forme dintre cele mai diverse, pe multe dintre acestea fiind aplicate elemente decorative. Acestea au dimensiuni și greutate mică, de regulă de ordinul gramelor sau zecilor de grame și se prezintă sub forme de : placate decorate, bare pandantiv, bare comemorative, placate card, animale, bare holograme etc.

Principalele tranzacții financiare cu aur efectuate la bursă sunt:

- operațiuni forward : au loc direct între producător și comerciantul de metal, utilizându-se drept garanție o linie deschisă de credit pentru tranzacțiile cu aur. Operațiunea are loc pe baza unui contract încheiat între părți pentru livrarea fizică a metalului, în avans față de momentul efectuării plății. Se utilizează prețul barelor standard la data încheierii tranzacției. Această operațiune se practică de regulă ca protecție față de fluctuația prețului aurului.
- operațiuni de împrumut aur (gold loans) producătorul face un împrumut fizic de aur, care, la termenul stabilit, este returnat ulterior celui care a acordat împrumutul și reintrodus astfel pe

piata. Scopul acestei actiuni consta in vinderea imediata a cantitatii imprumutate, capitalul obtinut fiind folosit in scopul extinderii capacitatii extractive. Parte din aurul extras se utilizeaza pentru achitarea imprumutului;

- operatiuni hedging: producatorul vinde partial sau total productia estimata a se obtine pe o perioada de mai multi ani. Aceasta operatiune se realizeaza prin intermediul unei banci fata de care producatorul se obliga prin contract sa livreze cantitati de aur la termene stabilite. Banca, pe baza acordului incheiat, imprumuta cantitati de aur de la o banca centrala si vinde imediat. Banii rezultati sunt plasati in depozite pana in momentul când urmeaza sa plateasca aurul livrat de producator. Diferenta intre dobânda (mai mare) practicata pentru depozitele in dolari si cea pentru depozitele de aur (mai mica), permite băncii sa acorde un premiu la pretul zilei. Aurul primit de banca intermediara de la producator este returnat bancii centrale. Procedul s-a dovedit a fi rentabil pe termen lung, aducând beneficii mai mari producatorului decât vanzarea in momentul când l-ar fi detinut fizic. Acest avantaj se justifica prin faptul ca in ultimii zeci de ani pretul unciei de aur a avut mai mult un trend descendent, la care se adauga premiul acordat de banca la pretul zilei;

- operatiuni pe piata OTC: tranzactii pe o piata secundara cu titluri necotate la bursa de valori, de tipul "tranzactii la ghiseu OTC". Prin piata secundara se înțelege o componenta a pietei de capital pe care se vând/cumpara titluri financiare, dupa ce acestea au fost emise catre investitorii originari. Spre deosebire de optiunile standard practicate la bursa, optiunile OTC nu au o data fixa de expirare, neputând fi astfel identificate de cei care analizeaza piata aurului, realizându-se astfel o protectie a producatorilor care folosesc operatiunile hedging fata de riscul cresterii pretului aurului intervenita pâna la scadenta contractului fizic.

Un alt tip de operatie care se poate realiza pe piata este conversia argintului in aur, ceea ce inseamna vanzarea la un monent dat a acestuia si cumpararea unei cantitati de aur, echivalenta valoric. Alegerea momentului potrivit pentru efectuarea acestei operatiuni este dictata de raportul intre pretul aurului si cel al argintului. In functie de valoarea acetui raport cantitatea de aur echivalenta valoric este mai mare sau mai mica. Astfel, cu cat valoarea raportului este mai mica, cu atat este mai mare cantitatea de aur echivalenta.

#### Plasamente de valoare

Aceste operatiuni se efectueaza in scopul pastrarii puterii de cumparare a banilor, sau unor actiuni speculative. Spre deosebire de alte tipuri de plasamente(depozite bancare, titluri de credit guvernamentale, actiuni) cele in aur reprezinta valoarea reala precum si un avantaj major comparativ cu bancnotele de hartie. Astfel aurul nu poate fi depreciat, prin inflatie, de guverne care din motive economice, dispun devalorizarea bancnotelor prin tiparirea unor cantitati mari de bani fara acoperire. Istoria a dovedit ca valoarea aurului se pastreaza in timp, supravietuind calamitatilor provocate de natura si de oameni.

Plasamentele de validare sau investitia pot fi efectuate de persoane fizice, juridice sau guverne, prin cumpararile de aur, pentru care se folosesc lingourile si monedele din aur. Asa cum s-a aratat, lingourile au diverse greutati, existand 10 tipuri de marimi standard cu un titlu de 995%. Barele de 12,5 kg good delivery se folosesc pentru teaurizare in bancile centrale, iar lingourile de mici dimensiuni (cel mai mic este de 8 grame), se utilizeaza de persoane particulare in calitate de mici investitori. Barele si lingourile de aur se vand la valoarea aurului pe care il contin.

Monedele din aur, reprezentând a doua forma de investitie, sunt de diferite marimi greutati, purtand insemne si inscriptii pe ambele fete. Ele pot fi din aur de 24K sau aur sub forma de aliaj. Monedele destinate teaurizari, denumite pe piata metalelor pretioase "billion

coins", reprezintă monede batute în secolul al XX-lea, special pentru cei care doresc să facă mici investiții. Avantajele acestui instrument de investiție sunt legate de faptul că se pastrează ușor, se recunosc ușor și pot fi vândute mai rapid. Un oarecare dezavantaj este determinat de o evaluare a acestora la un pret mai mare cu 5-20% decât valoarea aurului pe care îl conțin. Cele mai cunoscute monede pentru tezurizare sunt: Krugerrand (Africa de Sud) de 24 K și cu o greutate de 31,1035 g, 4 ducati (Imperiul Austriac), 50 pesos Mexic) cu o greutate de 37,5 g și alte monede rebatute în prezent și care au fost în trecut în circulație.

Istoria monedelor de aur datează de mai mult de 2500 de ani, astfel că până în prezent mai mult de 1200 de state au bătut peste 20.000 de diferite monede de aur.

#### **6.4. Concluzii**

Piața metalelor prețioase este unul dintre principalii factori în funcționarea eficientă a economiei naționale. În țara noastră, principala sa funcție este acumularea metalelor prețioase în registrul de stat, ceea ce face posibilă efectuarea de operațiuni pe piața mondială a metalelor prețioase, ceea ce este cu adevărat necesar în perioada globalizării și integrării europene.

Piața metalelor bancare din România este mai mult de natură numerar. Folosirea metodelor directe și indirecte în România influențează reglementarea pieței metalelor prețioase.

În ultimii ani, multe bănci românești au câștigat deja ceva experiență în efectuarea de operațiuni în domeniul pieței metalelor bancare. Dar nivelul său de dezvoltare în comparație cu piața mondială a metalelor este încă insuficient. Dezvoltarea pieței interne a metalelor bancare este constrânsă nu numai de obiective (nivelul socio-economic nesemnificativ de bunăstare a potențialilor participanți la piață), ci și de factori subiectivi. Acestea includ practica insuficientă de utilizare a metalelor bancare, în special: garanții, obținerea de împrumuturi, plasarea de depozite, nivelul nesemnificativ de dezvoltare a infrastructurii pieței ucrainene a metalelor bancare.

## **Capitolul 7. Funcțiile metalelor prețioase în economie. Etaloane monetare**

### **7.1. Funcțiile metalelor prețioase în economie**

#### **7.1.1. Funcțiile metalelor prețioase**

După destinația și modul lor de utilizare, metalele prețioase pot îndeplini mai multe funcții:

- Funcția industrială, când metalele prețioase se utilizează ca materie primă (marfa) în activitățile industriale pentru fabricare anumitor bunuri. Toate cele patru metale analizate (aur, argint, platina și paladiu) se regăsesc și în această ipostază. Ele se prezintă sub forma de bare, lingouri, alte forme derivate din acestea și nu trebuie neapărat să aibă dimensiunile și poansonul "good delivery", certificate care ridică prețul de comercializare a acestuia
- Instrument de investiții, caz în care metalele sunt folosite de persoane fizice sau juridice, ori de organisme internaționale, în scopul realizării unor plasamente de valoare. Metalele prețioase pentru investiții se prezintă sub forma de bare, lingouri, plachete și monede, cotate pe una din piețele Uniunii Europene. Conținutul în metale prețioase al acestora a fost arătat într-un capitol anterior. Operațiunile de investiții cu metale prețioase se realizează atât prin livrare fizică cât și prin operațiuni în conturi de metal

prețios sau hârtii de valoare exprimate în aceste metale, deținute de bănci. Ordinea de preferință a investitorilor pentru aceste metale este: aurul, argintul, platina și paladiul.

În ceea ce privește aurul, investițiile acoperă un spectru foarte larg, începând cu achiziționarea unei monezi de aur, până la investițiile de portofoliu ale organismelor guvernamentale care se pot situa cantitativ la sute de tone de aur, prin "portofoliu" înțelegându-se acțiuni sau obligații deținute de o bancă sau o firmă cu scopul de a obține un venit din dividende, dobânda sau diferențe de curs.

Atitudinea față de investițiile în aur variază de la o regiune geografică la alta. Astfel, dacă în Europa acestea se prezintă sub forma de simple depozite în conturi de metal sau ca o parte componentă a portofoliului deținut de o bancă privată, în Asia pot lua forma unor dețineri fizice.

Odată cu anul 1972, când s-a produs ruperea legăturii între dolar și aur, cererea pentru investiții în aur a devenit un factor determinant pentru creșterea prețului aurului în perioada de după 1990 s-au produs modificări în conceptul legat de investiția în aur, în sensul că datorită unei relative stabilități politice și economice, fondurile de aur din Europa și SUA optează pentru deținerea de acțiuni în aur decât metalul ca atare. În Asia, datorită incertitudinii care domina lumea arabă, nu exista altă alternativă decât investitele în aur fizic. Astfel, investitori de Hong Kong, Indonezia, Taiwan, Thailanda și chiar Japonia au cumpărat peste 1000 tone de aur în scop de investiții, la care se adaugă și alte depozite nedeclarate (depozitate la Londra).

Funcția financiară reprezintă aurul achiziționat și folosit ca instrument de plasament în scopul constituirii unei rezerve privind puterea de cumpărare. Potrivit Sistemului European de Conturi Economice Integrate, acesta se prezintă sub forma de bare, lingouri sau monede cu titlul de 995%, însoțite de un certificat de garanție și de marcajul topitorului. Toate sectoarele instituționalizate (publice) pot deține aur financiar.

Aurul monetar reprezintă acea parte a aurului financiar utilizată ca active și care este deținută cu titlu de rezerva oficială a autorităților monetare sau alte unități supuse controlului acestora. Aurul monetar se prezintă de regulă sub forma de monede cu finetea de 900% lingouri, precum și bare standard cu finetea de minim 995%. Operațiunile cu aur monetar constau în cumpărări și vânzări efectuate numai între autoritățile monetare (de exemplu bănci centrale, instituții financiare internaționale)

Pentru a fi considerat printre valorile care se tranzacționează financiar, acesta trebuie să facă obiectul unei piețe oficiale sau nu, dar autorizată și organizată, astfel încât eventualii cumpărători sau vânzatori să aibă posibilitatea zilnică să achiziționeze sau să cedeze aur financiar la prețuri stabilite la intervale regulate.

Aurul monetar reprezintă un activ financiar (rezerva internațională) numai pentru băncile centrale sau administrațiile centrale care execută operațiuni specifice băncilor centrale, cum sunt: emisiune monetară, menținerea și gestionarea rezervelor de schimb și gestionarea fondurilor de stabilizare a schimburilor. Alte societăți financiare pot totuși să dețină aur considerat monetar dar numai sub control guvernamental.

Conform System of National Accounts, aurul monetar reprezintă o rezerva oficială a țărilor și care se poate utiliza de către autorități pentru angajarea unor operațiuni financiare internaționale, precum și pentru achitarea datoriilor. Evaluarea stocului de aur se face pe baza prețului de piață, în conformitate cu înțelegerile dintre majoritatea țărilor, renunțându-se la utilizarea unor prețuri fixate oficial.

Aurul nemonetar reprezintă rezultatul unor operațiuni cu aur, care nu este deținut cu titlul de rezerva oficială realizată de autoritățile monetare. Tranzacțiile cu aur nemonetar sunt

tratate ca achiziții dacă aurul este utilizat ca acumulare de bogăție, sau ca orice altă marfă dacă este utilizat pentru scopuri comerciale ori industriale.

Se considera ca atunci când se vinde aurul din rezerve deținătorilor sau utilizatorilor particulari, are loc demonetizarea aurului, iar atunci când se adaugă la rezervele oficiale noi cantități de aur provenind din extracții minere sau cumpărat, are loc monetizarea aurului.

### ***7.1.2. Despre etaloanele monetare ca măsură a valorilor materiale ale societății***

Pe parcursul timpului au existat mai multe tipuri de etaloane: marfa, metalic, streling, dolar etc. Primele sisteme monetare care au dat rezultatele scontate au fost constituite pe baza metalelor prețioase care erau folosite pentru confecționarea monedelor. Istoria băncilor a cunoscut mai multe tipuri de etaloane din metale prețioase, astfel: etalonul argint a etalonul aur reprezentând perioada monometalist și etalonul aur-argint, reprezentând perioada bimetalistă

Etalonul argint s-a utilizat în secolele XVI-XVIII. În perioada anterioară aurului 1914, deja majoritatea țărilor europene foloseau ca etalon bimetalismul aur + argint, după care prima țară care a adoptat sistemul monometalist în aur a fost Anglia, în anul 1816. Datorită greutăților legate de folosirea a două sisteme monetare, în perioada 1865-1867 mai multe state au hotărât să adopte sistemul monometalist de aur, celelalte țări care rămăneau cu sistemul bimetalist având dreptul să mențină numai cu titlu

Astfel, aurul nu mai circula efectiv, fiind o rezervă sub formă de bare (lingouri a emitentului de bancnote. În aceste condiții, monedele din aur nu mai circula ca mijloc de plată, ci sunt folosite ca mijloc de teaurizare. Potrivit acestui sistem se păstrează definiția unității monetare printr-o cantitate de aur, convertirea bancnotelor se face în lingouri de aur, se justifică necesitatea existenței unei rezerve oficiale de aur sub formă de lingouri, nu sunt restricții legate de transferarea fondurilor. Convertibilitatea bancnotelor sau a banilor în aur a fost limitată prin faptul că aurul era vândut numai sub formă de lingouri, mult mai greu decât moneda, deci fiind mult mai scumpă nu putea fi achiziționată de marea masă a populației.

În anul 1922 se adoptă o formă mixtă a etalonului aur-lingou, denumită aur-devize, prin care unitatea monetară se poate defini printr-o cantitate de aur sau printr-o anumită monedă mai puternică, convertibilă în aur (dolar, lira sterline etc). În această situație, rezervele monetare se țin în aur și în moneda străină convertibilă în aur, denumite și monede de rezervă.

În perioada secolelor XVI-XVIII, pe teritoriul actual al României a circulat o monedă de argint olandeză, denumită talerul-leu. După dispariția ei din circulație, s-a păstrat ca moneda de referință pentru calcule, stabilindu-se denumirea de leu care era imprimată pe reversul talerului olandez.

În România, sistemul monetar bimetalist s-a adoptat în anul 1867. Leul fiind considerat ca etalon al preturilor, avea: cel de aur un conținut de 0,3226 g aur cu titlu de 900% (0,290322 g aur fin), iar cel de argint un conținut de 5 g argint cu titlul de 835% (4,175 g argint fin). Raportul legal de valoare între aur și argint era de 1/14,38. Ulterior, în anul 1880, s-a înființat Banca Națională a României, iar în anul 1889 s-a trecut de la sistemul bimetalist la cel monometalist de aur. BR era autorizată prin lege să emit bite de bancă acoperite în proporție de cel puțin 40% în aur. În anul 1929, România a adoptat eronul aur-lingou și etalonul aur-devize, pentru că în anul 1947 sa renunțe la acesta din Începând cu anul 1947, conținutul în aur al leului a evoluat astfel: 0,00594 g aur fin în perioada care a urmat după anul 1989, respectiv spre sfârșitul ultimei decade a acestui secol, România a dus o politică de liberalizare treptată, dar necorelată cu regulile economiei de piață a operațiunilor cu aur, încercând să depășească faza de monopol al statului. După mai bine de 10 ani de politică de liberalizare, din punct de vedere

legal, este încă în vigoare legea prin care s-a instituit în anul 1978 regimul de monopol de stat asupra acestor operațiuni, reglementare pe care operatorii din acest domeniu nu o iau în considerare.

Funcționarea sistemului bimetalist presupunea obligatoriu stabilirea unui raport de valoare între aur și argint astfel încât la măsurarea valorii unui produs să se poată stabili o echivalent între numărul de monede de aur sau numărul celor de argint care corespund valorii acestuia. Întrucât menținerea unui raport fix era destul de greu de realizat, iar evoluția economică presupunea un sistem monetar funcțional și rapid, argintul ca etalon a început să piardă teren în fața aurului fiind înlocuit în ultima instanță cu bancnote în sensul "bon de creditare", bani de hârtie și cecuri.

Diferitele valori ale raportului aur-argint stabilite de țările care mai foloseau sistemul bimetalist au provocat pe parcursul timpului migrarea monedelor de aur sau argint dintr-o țară în alta provocând perturbări în sistemele monetare. Astfel, faptul că în Franța raportul era de 1/15,5, iar în SUA era de 1/15 însemna că aurul era mai bine evaluat în Franța și drept urmare monedele de aur din SUA s-au scurs în Europa, transformând practic sistemul monetar american într-unul monometalist de argint. După mai multe fluctuații de genul celor arătate mai sus precum și încercarea nereușită de trecere la un etalon inconvertibil în metale prețioase, soldat cu deprecierea dolarului, în anul 1879, s-a trecut la etalonul de aur.

După perioada 1900-1914, considerată epoca de aur a monometalismului cu aur, a urmat perioada primului război mondial când țările beligerante au renunțat din motive economice, la etalonul aur. Încercarea de revenire la etalonul aur după război nu a fost încununată de succes datorită schimbării condițiilor sociale și economice. Producția limitată de aur oferită de industria extractivă a dus la o lipsă cronică de aur care afecta creșterea economică a țărilor și comerțul internațional. Criza economică din anii 1929-1933, provocată de supraproducție, scăderea prețurilor, șomaj și intervențiile statului în activitatea economică, pentru a evita criza nu mai concordau cu mecanismele etalonului aur care se caracteriza printr-un efect deflationist (scăderea prețurilor). Concentrarea rezervelor de aur în țările dezvoltate economic (două treimi din totalul mondial al cantității de aur monetar se aflau în tezaurul a cinci țări), a favorizat expansiunea economică și politică a acestora. Aspectele prezentate, precum și altele ca circulația aurului asociată cu convertibilitatea nelimitată, ar putea duce la situații în care posesorii (persoane fizice) să solicite cantități mari de aur la preschimbare, determinând o scurgere de aur capabilă să restrângă considerabil masa monetară sau să limiteze capacitatea de a efectua plăți externe. Acestea au dus la introducerea unor măsuri restrictive.

În fapt, introducerea etalonului aur-lingou a reprezentat prima formă de restrângere a convertibilității în aur. Concentrarea acestuia în tezaurul băncilor centrale și limitarea convertibilității a redus funcțiile aurului monetar pe plan intern, acesta fiind folosit tot mai mult pe planul relațiilor internaționale. A doua restricție a fost introducerea etalonului "aur-lingou în formă limitată" prin care, în anumite situații, se interzicea exportul de aur, iar convertibilitatea banilor în lingouri se efectua numai în anumite cazuri reglementate prin legislațiile în vigoare.

Anul 1936 este considerat ca reprezentativ întrucât el înseamnă practic dispariția etalonului aur. Este interesant de subliniat faptul că în SUA, considerate azi ca fiind cea mai democratică țară, s-au luat măsuri foarte dure. Astfel, în anul 1934, s-a renunțat la funcțiile monetare interne prin interzicerea circulației aurului în calitate de bani și deținerea acestuia sub formă de lingouri cu destinație monetară sau ca mijloc de investiție de către persoane fizice și juridice private, menținându-se numai funcția de etalon al dolarului. Operațiunile cu aur, cu

excepția celui care îndeplinea funcția de marfă, deveneau un drept exclusiv al statului, deci un monopol. Treptat, în toate țările, masa monetară în circulație nu mai era cotată în funcție de acest metal. În anul 1970, SUA abroga și ea obligația de acoperire în aur a banilor, precum și reglementările restrictive stabilite în anul 1934 privind comercializarea și păstrarea aurului ca mijloc de investiție pentru persoanele fizice și juridice private.

În anul 1944 s-au pus bazele unui nou sistem monetar internațional, care a dus la formarea Fondului Monetar Internațional (FMI). Potrivit statutului său, acesta avea ca principale obiective:

- promovarea cooperării monetare internaționale;
- facilitarea expansiunii și creșterii echilibrate a comerțului internațional;
- promovarea și menținerea unor niveluri ridicate de utilizare a forței de muncă și de venituri reale;
- dezvoltarea resurselor productive ale statelor membre ca obiectiv primordial al politicii economice;
- promovarea stabilității valutare și evitarea deprecierii competitive ale cursurilor valutare
- organizarea unui sistem multilateral de plăți privind tranzacțiile curente între părți și eliminarea restricțiilor valutare care stânenesc creșterea comerțului mondial;
- punerea temporară la dispoziția membrilor a resurselor generale ale FMI, pe bază de garanții, pentru a da posibilitatea acestora să corecteze dezechilibrele balanței lor de plăți fără a se recurge la măsuri care să afecteze prosperitatea națională sau internațională.

În noua viziune, aurului îi revine un important rol de rezervă internațională destinat operațiunilor financiare efectuate între țări, putând fi considerat ca un ban internațional, alături de dolarul american. Aceasta noua viziune reprezintă în fapt generalizarea principiului etalon aur-devize și a avut ca bază faptul că dolarul devenise cea mai puternică monedă, iar rezervele oficiale de aur ale SUA crescuseră considerabil, fiind de circa 22 ori mai mari ca cele ale principalelor țări europene.

Statutul aurului cuprindea în principal următoarele referiri: moneda națională a statelor membre trebuie să aibă o definiție legală (paritate), calculată în aur sau dolari, luându-se ca bază conținutul în aur al unui dolar în iulie 1944 (0,888618 aur fin); comerțul cu aur și monede între țările membre FMI trebuie să se facă pe baza de norme stabilite prin statut: pentru bare cu prețul de 35 \$/uncie, monedele la prețuri care să varieze cu cel mult +1% față de paritate; volumul rezervelor monetare internaționale ale țărilor membre trebuiau să corespundă nevoilor de echilibrare a balanțelor de plăți, fiind constituite din: aur monetar, monede convertibile (de regula dolarul) și ulterior un activ de rezervă nou denumit DTS; autoritățile americane asigurau convertibilitatea în aur a dolarilor deținuți de băncile centrale din țările membre la prețul fix de 35 \$/uncie.

În perioada următoare 1950-1970, ca urmare a prevederii din acord care asigura convertibilitatea în aur a dolarilor de către SUA, s-a dat posibilitatea țărilor europene ca după ce principalele lor monede au devenit convertibile, să achiziționeze masiv dolari pe care ulterior i-au transformat în aur. Astfel, 58% din rezerva de aur a SUA a revenit în țările europene. Concomitent a scăzut și dolarul, ca rezultat a deficitului balanței de plăți americane și reducerii nivelului rezervelor de aur, urmat ulterior și de devalorizarea lirei sterline. În aceste condiții, cei care dețineau fonduri au preferat să investească în aur.

Perioada care a urmat a fost caracterizată printr-o cerere mare de aur, care a determinat creșterea prețului acestui metal pe piața liberă, obligând băncile centrale ale principalelor țări occidentale să scoată din rezervă importante cantități de aur pentru a tempera creșterea prețului

și menținerea acestuia la nivelul oficial de 35 S/uncie. În anul 1969, FMI a introdus un instrument monetar, denumit DTS-drept special de tragere, cu scopul de a se crea o unitate de cont și de rezervă destinat să completeze rezervele internaționale de aur și valută. Deținerea și circulația DTS se limitează la instituțiile oficiale, persoanele particulare neavând acces la acestea. Evaluarea acestui nou instrument monetar s-a făcut inițial pe baza unui conținut de 0,888671 g aur fin, egală cu cea a dolarului din anul 1944, după care, în anul 1974, s-a renunțat la definirea prin aur și s-a procedat la evaluarea zilnică, pe baza unui așa zis coș valutar ponderat. Acesta stă la baza creării unui etalon artificial de valoare în locul "etalonului aur", care s-a demonetizat și a "etalonului dolar", care este instabil și constă din alegerea unor valute reprezentative urmata de stabilirea ponderii acestora în cadrul coșului valutar.

Țările membre, băncile centrale și alte organe oficiale pot folosi DTS-ul pentru efectuarea următoarelor operațiuni: cumpărarea de moneda convertibilă de la alte țări membre: răscumpărarea propriei monede din străinește; obținerea unei sume echivalente în valuta de la o altă țară; plata de taxe, dobânzi și comisioane către F.M.I.

Astfel se poate concluziona că DTS-ul a fost creat pentru ca cel puțin o parte din lichiditatea internațională să nu mai fie influențată de politica națională a statului detinator de valută, cum este cazul SUA, precum și de rezervele de aur în condițiile existenței etalonului aur.

Începând cu anul 1971, cursurile centrale ale monedelor occidentale nu au mai fost cotate în aur, acesta pierzându-și rolul de etalon monetar internațional. Cu toate acestea, numai după doi ani dolarul se devalorizează din nou. Luarea acestei decizii a dus practic la blocarea tranzacțiilor oficiale cu aur. Băncile centrale nu puteau să efectueze tranzacții pe piața liberă și în condițiile în care prețul pieței libere era dublu față de cel oficial.

În anul 1974, țările membre ale CEE au căzut de acord asupra posibilității utilizării aurului în reglementările dintre băncile centrale comunitare, pentru ca apoi FMI să decidă ca rezervele oficiale de aur monetar ale statelor să poată fi folosite drept garanție pentru obținerea unor împrumuturi internaționale, prin evaluare la prețul pieței.

În fine, în anul 1978, FMI decide renunțarea la funcția de etalon-aur pentru sistemul monetar internațional și anularea plăților obligatorii în aur ale țărilor membre către FMI, ceea ce permite băncilor centrale ale țărilor membre să comercializeze aur la prețul pieței, lichidarea treptată a stocurilor de aur monetar ale FMI și băncilor centrale.

Desigur, toată această istorie, legată de evoluția etalonului monetar și în special a celui de aur, nu a fost scutită de controverse și dispute îndelungate pro și contra etalonului monetar de aur. Aceste poziții diferite s-au reflectat în modificările aduse în timp, statutului FMI. Dincolo de necesitățile corectării unor imperfecțiuni funcționale ale etalonului aur, de multe ori poziția unor părți a fost dictată de interese economice sau politice. Astfel, SUA, care au susținut fervent eliminarea aurului monetar, aveau interesul menținerii în continuare a supremației dolarului, eliminând instrumentul care permitea măsurarea oficială a puterii de cumpărare în scădere a acestuia. Pe de altă parte, Franța susține, din contră, că aurul reprezintă baza a sistemului monetar internațional, negarea utilității lui fiind infirmată de realitatea pieței. În același context, unii economiști consideră că eliminarea aurului din sistemele monetare reprezintă cauza dezechilibrelor care au determinat inflații de mari proporții, ca cele din anii 1960 și 1970, iar alții consideră că menținerea aurului poate duce la deflație și în consecință la crize de supraproducție ca cea din 1929-1933. De fapt, lupta de interese pentru acapararea sistemului de plăți internaționale înseamnă câștigarea supremației pentru dominația mondială.

În ciuda deciziilor luate de FMI, se constată o lipsă de interes în ceea ce privește punerea în practică a acestora. Astfel, nici o bancă centrală nu s-a grăbit să își reducă simțitor rezervele de aur, cu excepția SUA și Portugalia care au valorificat o anumită cantitate de metal, dar în scopul de a depăși unele dificultăți financiare. Din contră, se constată intenția de a se utiliza rezervele internaționale de aur ale unor bănci centrale drept garanție pentru împrumuturile contractate. De asemenea, trebuie evidențiată remarca unor analiști care subliniau faptul ca băncile care își mențin cel mai hotărât rezervele de aur sunt acelea cu gradul cel mai mare de independență, respectiv băncile centrale ale SUA, Germaniei, Elveției.

### **7.1.3. Concluzii**

Metalele prețioase sunt componente importante ale investițiilor de portofoliu atât pentru investitori individuali cât și instituționali datorită proprietăților fizice și chimice, care le permit să joace rolul unui instrument de acoperire fiabil pentru perspectivele pe termen lung. În ceea ce privește eficacitatea metalelor prețioase ca instrumente de investiții, acestea ar trebui investit nu numai pentru acoperire, ci și în perioadele în care există riscuri mari pentru profit. În același timp, impactul situațiilor economice și politice, instabilitatea financiară trebuie luate în considerare legat de rentabilitatea metalelor prețioase.

Analiza tendințelor prețurilor pe piața metalelor prețioase are a arătat că fluctuațiile de preț sunt diferite pentru fiecare metal, acesta fiind format sub influența cererii și ofertei și a condițiilor pieței în general. Este important ca cererea și oferta să reacționeze diferit de fluctuațiile de preț. Băncile centrale și bursele de valori sunt participanți activi pe piața metalelor prețioase. Procesul de tranzacționarea metalelor la bursă este un complex și proces multifactorial, fiecare participant are propriile sale funcții și comercianții trebuie să aibă anumite cunoștințe pentru a face previziuni asupra prețului acestora.

## **7.2. Argintul - cererea, deficite și surplusuri, reciclarea deșeurilor**

### **7.2.1. Cererea**

Cererea de Ag este definită în acest raport ca suma componentelor sale industriale, legate de fotografie, de bijuterii și de argintărie, prin urmare, exclude toate monedele, medaliile și cererea de lingouri și bare. Motivul este că monedele, medaliile și cererea de lingouri sunt categorii de investiții, mai potrivite analizei relației pe care acestea le au cu prețul argintului.

Între 1990 și 2022, cererea de fabricație a reprezentat în medie 86% din cererea totală de argint. Luat izolat, acest fapt ar putea sugera o relație strânsă între nivelul și modificările prețurilor de fabricație și argint. Datele, însă, spun o poveste mai nuanțată. În timp ce fabricația și prețul sunt corelate negativ, așa cum era de așteptat, valorile de corelație în perioada 1990-2022 atât pentru niveluri, cât și pentru modificările din serie nu sunt semnificative la doar -0,09 și, respectiv, -0,12. (Corelația pentru modificări la -0,18 este puțin modificată pentru 1990-2003, când ponderea fabricării în cererea totală a fost în medie de 95%).

Faptul că există doar o corelație negativă slabă nu este deloc surprinzător dacă se consideră că cea mai mare parte a producției de argint a constat din cererea industrială și fotografică (o medie de 69% pentru 1990-2022). Aceste categorii de cerere au fost determinate mult mai mult de evoluțiile tehnologice decât de prețurile argintului. De aici, cererea de fabricație a fost constantă în perioada 2003-2008, în ciuda unei triplări a prețului și a rezistenței sale remarcabile în 2010-12 în fața creșterii prețului argintului. În plus, cererea industrială și, într-o măsură mai mică, cererea de bijuterii și argintărie sunt puternic influențate de modificările

producției industriale și de creșterea PIB-ului. Acest lucru nu înseamnă că cererea de fabricație nu prezintă nicio sensibilitate la nivelul prețului. Componenta sa de bijuterii și argintărie cu siguranță o face probabil și mai mult în zilele noastre, deoarece o mare parte din această cerere s-a mutat în India și China, unde consumatorii sunt mai sensibili la preț și articolele sunt vândute de obicei la marje mai mici. Și, chiar și atunci când vine vorba de cererea industrială, prețurile mai mari de-a lungul timpului pot duce la economisi și, în câteva cazuri, la înlocuire totală. Cererea fotovoltaică a fost primul experimentat legat de creșterea prețului argintului, iar cantitatea de argint utilizată în aliajele de lipire a scăzut de mult datorită înlocuirii cu alternative mai ieftine.

Privind în perspectivă, cererea de fabricație poate avea, de asemenea, un eventual impact important asupra prețului final dacă depășește cantitatea de aprovizionare derivată din producția minieră și deșeuri. Precedentul pentru acest lucru a fost în anii 1990, când creșterea cererii de fabricație și o creștere redusă a ofertei din mine și deșeuri de argint au dus la deficite mari pe piață care au epuizat stocurile de lingouri de pe piață, pregătind scena pentru o creștere mai mare a prețului. Cu un nivel încă rezonabil de ridicat al cererii de investiții (care implică un excedent general pe piață), un astfel de scenariu poate părea puțin probabil, dar o derivată a acestuia este plauzibilă. Acest lucru s-ar baza pe continuarea nivelurilor ridicate ale cererii de fabricație și a cererii nete de lingouri și monede de argint (adică, categoria Investiții fizice nete din World Silver Survey) plus stabilitatea deținerilor de ETF, care împreună ar necesita o reducere a altor stocuri de lingouri per ansamblu, însă cererea și oferta de argint să fie în echilibru. Acest lucru ar duce, în timp, la o presiune ascendentă asupra prețului dacă celelalte condiții menționate mai sus ar rămâne în vigoare.

### **7.2.2. Deficite și surplusuri**

Piața argintului tinde să se deplaseze prin cicluri de deficite și excedente. Acestea sunt provocate de modificări ale principalelor componente ale ofertei și cererii care pot determina perioade prelungite când există o cerință de a retrage stocurile de lingouri pentru a umple un deficit sau când un excedent are ca rezultat acumularea stocurilor de lingouri.

În anii 1950 și începutul anilor 1960, aprovizionarea din producția minieră și deșeuri era insuficientă pentru a îndeplini cerințele industriei pentru argint. Deficitul din acei ani a fost acoperit de vânzări guvernamentale, în special din Statele Unite. De la sfârșitul anilor 1960 până la începutul anilor 1970, piața argintului a fost în surplus, excesul de argint fiind achiziționat de investitori. Unele dintre aceste stocuri au fost ulterior lichidate în anii 1970, deoarece piața era deficitară și necesita aprovizionare suplimentară cu metal. Au fost necesare prețuri mai mari ale argintului pentru a scoate argintul din stocuri. De la sfârșitul anilor 1970 până la mijlocul anilor 1980, piața argintului a avut un excedent substanțial. Prețurile mai mari au redus cererea de fabricație și au stimulat aprovizionarea suplimentară din mine și reciclare. Investitorii au fost cumpărători dornici de argint într-un mediu (inițial) caracterizat de creșterea prețurilor argintului, inflației ridicate și a ratei reale negative ale dobânzilor. Scăderea ulterioară a prețurilor argintului pentru o perioadă a încurajat pur și simplu mai multe investiții, deoarece investitorii au pariat pe o revenire a prețului. În schimb, în anii 1990, piața a intrat în deficit, iar acest lucru a fost completat de o scădere substanțială a stocurilor de lingouri ale investitorilor. Epuizarea multor stocuri de lingouri din apropierea pieței în acel deceniu a facilitat recuperarea prețurilor în deceniul următor. În perioada de după, piața a revenit la un excedent substanțial care a fost absorbit de niveluri foarte ridicate ale cererii de investiții.

Luând datele din 1990-2022 privind deficitele și excedentele – definite în cazul acestui raport ca diferența dintre oferta din producția mină plus deșeuri și cererea de fabricare, excluzând monede și lingouri – arată o corelație pozitivă puternică între surplusurile de lingouri și prețul argintului. Un coeficient de corelație de 0,86 pentru nivelurile de preț și excedent/deficit nu este surprinzător, având în vedere rolul proeminent al investitorilor în determinarea prețurilor. (Analiza de regresie arată, de asemenea, o relație strânsă cu un pătrat r ajustat de 0,72.) După cum va fi menționat, cea mai importantă componentă din anii 1970 a acestor oscilații înainte și înapoi de la excedent la deficit a fost investiția sau dezinvestirea. De asemenea, este de remarcat faptul că, în timp ce în anii 1970 au fost necesare prețuri mai mari pentru a stimula oferta din stocurile de lingouri ale investitorilor, nu același lucru a fost adevărat în anii 1990, când vânzările din stocuri au fost determinate mai mult de așteptările scăzute pentru preț și de dorința de a strânge numerar. pentru investiții mai promițătoare.

### **7.2.3. Reciclarea deșeurilor**

Stocurile supraterane de argint pot fi împărțite în două categorii principale: produse fabricate și lingouri (lingouri și monede). Stocul suprateran de argint din produsele fabricate este enorm. Numai în perioada 1990-2023, 25.600 Moz (725747 tone) brut de argint au fost transformați în produse fabricate (excluzând lingourile, monedele și medaliile). Baza datelor World Silver Survey pentru ultimii 40 de ani, din 1950-1989, alte 13,448 miliarde de uncii (381 tone) au fost folosite în scopuri industriale din (excluzând țările blocului comunist). La această cifră de 39 de miliarde de uncii (1143 tone) s-ar putea adăuga cererea de fabricație din țările blocului comunist înainte de 1990 și stocurile moștenite la nivel mondial s-au acumulat de-a lungul secolelor, înainte de 1950, care în acest ultim caz ar consta în principal din argintărie.

Cu toate acestea, în timp ce în teorie o bună parte din acest bazin aparent imens de metal ar putea fi disponibil pe piață, în practică realitatea este foarte diferită. În primul rând, o parte deloc nesemnificativă a argintului fabricat începând cu anii 1950 va fi deja reciclată. Pe baza unei analize a datelor istorice, reciclarea cumulată de-a lungul acestor peste 70 de ani a fost echivalentul cu puțin mai puțin de o cincime din fabricația totală, excluzând monedele, în aceeași perioadă. În al doilea rând, cea mai mare parte a argintării moștenite se găsește în obiectele religioase care, de regulă, nu vor fi reciclate, indiferent de prețul argintului. În al treilea rând, când vine vorba de o pondere mare a produselor industriale, argintul conținut în general este prea mic pentru a garanta o reciclare economică și, acolo unde nu este cazul, reciclarea este determinată mai mult de sfârșitul duratei de viață a produsului și de considerente de mediu decât de orice factor de preț.

Datele privind reciclarea și prețul confirmă observațiile de mai sus conform cărora nivelul de reciclare este legat doar într-o măsură limitată de nivelul sau modificarea prețului argintului. (La 0,29, coeficientul de corelație pentru niveluri este pozitiv, dar destul de scăzut, în timp ce cifra pentru modificările din cele două serii între 1990 și 2022 este de 0,52.). Experiența din timpul ultimei piețe majore pentru argint demonstrează, de asemenea, că și creșterea foarte rapidă și prețurile ridicate ale argintului au un impact relativ mic asupra aprovizionării cu deșeuri de argint. De exemplu, la apogeul său în 2011, la 223 Moz și un preț mediu de 35 USD/uncie în acel an, resturi de argint a fost cu doar 10% mai mare decât fusese în 2008, când argintul era în medie de 15 USD/uncie. Într-adevăr, independent de preț, alți factori au intervenit în stimularea volumelor de reciclare, cum ar fi transformarea fotografiei cu halogenură de argint în tehnologie digitală (care duc la o reducere la jumătate a cantității de deșeuri de argint din această sursă din 2012) sau creșterea substanțială. în capacitatea de oxid

de etilenă (80% între 2010 și 2022) și saltul aferent în reciclarea acestor catalizatori bogați în argint.

### 7.3. Concluzii

Argintul este mai puțin corelat decât aurul cu factorul economic și factorii financiari care determină prețurile activelor financiare. Se corelează mai mult cu aurul cu acei factori care conduc de obicei prețurile mărfurilor. Și, în timp ce argintul este cel mai volatil din perechea Au-Ag, datorita intervalului de tranzacționare mai mare, aurul și argintul merg de obicei în aceeași direcție.

În anii 1970, o creștere generală a prețului argintului a dus la o epuizare a stocurilor de lingouri care au fost acumulate în anii 1960. În 1979, creșterea prețului a determinat atât luarea de profit de la deținătorii existenți, cât și cumpărarea proaspătă de la noi investitori, dar cu o creștere netă a stocurilor de lingouri. 1980 și restul aceluși deceniu s-au caracterizat printr-o creștere considerabilă a stocurilor deținute de investitori, în ciuda tendinței de scădere a prețului argintului. Anii 1990, dimpotrivă, au văzut o epuizare a acestor stocuri de lingouri, deoarece investitorii au renunțat în cele din urmă la speranța unei reveniri pe o piață majoră de argint sau cei care moșteneau aceste poziții i-au lichidat pentru a investi în alte active sau pentru a finanța consumul. Este cu siguranță cazul că creșterea stocurilor de lingouri a amortizat scăderea argintului în anii 1980 și a exacerbat piața de urs în anii 1990.

Din 2008, stocurile de lingouri au crescut substanțial, deoarece investitorii au fost an de an cumpărători neți de argint. (Vânzările guvernamentale, care au fost substanțiale în perioada 1999-2006, au fost mici în ultimii 15 ani.) Creșterea constantă a stocurilor a avut loc într-o perioadă în care prețurile argintului au fost, de cele mai multe ori, foarte volatile. Cererea de investiții a eliminat, în ansamblu, tot surplusul de argint disponibil pe piață. Ocazional, cum ar fi în 2015, vânătoria de chilipiruri, în special în India, a dominat investițiile și creșterea aferentă a stocurilor implicite de lingouri. Acest fenomen a ajutat la stabilirea unui plafon pentru preț atunci când argintul era sub presiune. Alteori, acumularea de stocuri a fost legată mai mult de investițiile determinate de creșterea prețurilor argintului, mai ales în 2020.

## Concluzii, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare

### Concluzii generale

În teza de doctorat, intitulată "Managementul inovării cu aplicații în realizarea produselor destinate protecției metalelor nobile", demersul științific a avut două componente majore:

- explorarea și implementarea unor strategii inovatoare, respectiv utilizarea extractelor din plante ca agenți naturali de protecție pentru metale nobile (inhibitori de coroziune) și demonstrarea eficacității acestora.
- analiza dinamicii pieței metalelor prețioase asupra economiei naționale, respectiv internaționale, în vederea înțelegerii factorilor care le influențează prețul și rolul lor economic.

În contextul realizării unui studiu complex de demonstrare a eficacității utilizării fitoconstituenților din plante ca și inhibitori naturali de coroziune (obiectivul 1 al tezei), s-au utilizat ca materiale vegetale diverse părți constituente ale plantelor de ***Lavandula L. (lavanda)*** și ***Mentha piperita (menta)***. Pentru obținerea extractelor vegetale, atât lavanda, cât și menta sunt alegeri excelente datorită ușurinței cu care pot fi cultivate și procesate.

Concluziile obținute în urma experimentelor pot fi sintetizate astfel (pentru obiectivul 1 al tezei):

- Atât extractele obținute (prin două metode de extracție – clasic la temperatura și extracția asistată de microunde), cât și uleiurile esențiale au fost analizate prin diverse tehnici cromatografice. Rezultatele obținute au susținut ipoteza utilizării uleiurilor esențiale în straturile de rășini acrilice cu rol protector (Paraloid B44 și Paraloid B72) pentru discurile de argint., deoarece prezintă un spectru mult mai larg de fitoconstituenți.
- Caracterizarea substraturilor de argint a fost efectuată prin fluorescență cu raze X (XRF) și microscopie electronică cu scanare cu accesoriu EDX (SEM-EDX) pentru a confirma puritatea discurilor de argint utilizate în teste.
- De asemenea, au fost efectuate studii de luciu (folosind un glossmetru PCE-GM80-ICA), în timp ce au fost efectuate analize de spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) pentru a evalua compoziția acoperirilor dezvoltate.
- Rezistența la coroziune a fost determinată prin tehnica *rezistenței la polarizare (tehnica Tafel)*, utilizând o soluție salină (NaCl 3,5%) ca electrolit.
- Toate acoperirile au un potențial mai electropozitiv decât al argintului evidențiind faptul că indiferent de natura acoperirilor, acestea îmbunătățesc rezistența la coroziune a substratului. Cele mai electropozitive valori au fost înregistrate pentru acoperirile pe bază de rășina de tip 2, Paraloid B44 – probele codificate cu R2.

Măsurătorile electrochimice au arătat că cel mai electropozitiv potențial și drept urmare un mai bun comportament electrochimic este cel al probei R2 (198 mV), fiind urmat de probele R2-M (27 mV) și R2-M-L (22 mV). De asemenea se mai remarcă faptul că acoperirile pentru care a fost utilizat Paraloid B44 valori ale parametrului  $E_{cor}$  mai mici decât în cazul celor pe bază de Paraloid B72. Astfel, dintre acoperirile pe bază de Paraloid B44, se remarcă proba R1-M-L, care a înregistrat cel mai electropozitiv  $E_{cor}$  (20 mV), fiind urmată de proba R1-M (-40 mV) și proba R1 (-42 mV).

Astfel din analiza evoluției parametrului  $E_{cor}$  se observă că utilizarea de Paraloid B72 duce la un mai bun comportament electrochimic, comparativ cu Paraloid B44. De asemenea mai este remarcat faptul că adăugarea uleiurilor esențiale de mentă și levănțică au efecte diferite în funcție de fiecare tip de rășină acrilică utilizată. Așadar atunci când uleiurile esențiale sunt adăugate în Paraloid B72, valorile potențialului sunt mai electronegative, evidențiind un mai slab comportament la coroziune față de rășina fără uleiuri (proba R2), în timp ce acoperirile pe bază de Paraloid B44 prezintă valori mai electropozitive după adăugarea uleiurilor, comparativ cu acoperirea fără uleiuri (proba R1).

Se observă că toate acoperirile indiferent de natura acestora conduc la o îmbunătățire considerabilă a comportamentului electrochimic, valorile  $i_{cor}$  scăzând cu câteva ordine de mărime. De asemenea se observă că introducerea extractului de mentă conduce la o scădere a  $i_{cor}$  indiferent de tipul de rășină iar introducerea și a extractului de lavandă face ca valorile  $i_{cor}$  să crească puțin dar nu depășesc valoarea înregistrată în cazul acoperirilor pe bază doar de rășină.

Dacă luăm în considerare valoarea potențialului de coroziune ( $E_{cor}$ ), se consideră că valorile potențialului de coroziune  $E_{cor}$  mai electropozitive prezintă un mai bun comportament electrochimic. Din studiile efectuate, se observă că toate acoperirile au un potențial mai electropozitiv decât al argintului evidențiind faptul că indiferent de natura acoperirilor acestea îmbunătățesc rezistența la coroziune a substratului. Din analizele fizico chimice se poate

observa că adăugarea uleiurilor esențiale nu influențează negativ (degradează) baza polimerică, menținând astfel probele de Paraloid. Materialele sintetizate nu afectează efectul estetic al suportului de argint. Din analiza parametrilor electrochimici se poate observa că toate acoperirile, indiferent de natura lor, au o rezistență sporită la coroziune a argintului, și conduc la îmbunătățirea comportamentului electrochimic al argintului.

Tranzacționarea metalelor prețioase la bursă, în viitorul apropiat, este definit de procese de digitalizare, tokenizare, precum și de integrarea *criteriilor Environmental, Social, and Governance* (prescurtat ESG), transformând astfel modul în care metale prețioase sunt deținute, cumpărate, și vândute. Această evoluție vizează creșterea accesibilității, transparenței și eficienței operaționale.

## Contribuții personale

**Elementele de originalitate** ale prezentei teze pot fi definite astfel:

### 1. **Abordarea inovatoare a managementului inovării pentru protecția metalelor nobile**

Teza introduce și explorează o strategie integrată de management al inovării aplicată pe domeniul protecției metalelor prețioase. Adaptarea și implementarea unui model pentru dezvoltarea de tehnologii eco-innovative reprezintă o contribuție originală, facilitând procesul de dezvoltare la scara largă.

### 2. **Utilizarea extractelor de plante ca agenți de protecție asupra metalelor nobile**

Una dintre cele mai semnificative inovații constă în demonstrarea potențialului extractelor vegetale (lavanda și menta) ca substanțe active pentru formarea filmelor protectoare împotriva coroziunii metalelor nobile (studiu de caz argint). Deși utilizarea extractelor vegetale în protecția corpurilor metalice a fost explorată anterior, aplicarea lor specifică pe metale prețioase, cu demonstrarea clară a eficienței, reprezintă o contribuție originală.

### 3. **Dezvoltarea formulărilor naturale și sustenabile pentru protecția metale nobile**

Teza propune și testează noi compoziții pe bază de extracte vegetale (lavanda și menta), optimizate pentru a oferi o barieră eficientă împotriva coroziunii, fiind printre primele care combină această abordare cu principiile durabilității și ale protecției ecologice, pentru acest tip de formulare (rasini acrilice tip Paraloid 44 și Paraloid 72). Contribuția constă în crearea unor soluții compatibile cu mediul, cu potențial de integrare în procesele industriale existente.

### 4. **Practicabilitatea și aplicabilitatea în industrie**

Teza avansează o abordare de tip „proof of concept” cu potențial de aplicabilitate practică, tehnologiile fiind fezabile pentru implementare industrială.

### 5. **Contribuție la dezvoltarea de noi tehnologii în domeniul protecției ecologice**

În cele din urmă, aportul original constă în poziționarea cercetării ca un avans important în domeniul protecției bioinspirate, promovând un model de protecție bazat pe resurse naturale, cu impact redus asupra mediului, și deschizând perspective pentru cercetări viitoare în domeniul materialelor durabile și al protecției mediului.

6. **Contribuție la modul în care se fac raportările anuale precum și analiza costurilor de tranzacționare specifice piețelor alternative dedicate tranzacționării metalelor la bursă.** Procesul de tranzacționarea metalelor la bursă este un complex și proces multifactorial, fiecare participant are propriile sale funcții și comercianții trebuie să aibă anumite cunoștințe pentru a face previziuni asupra prețului acestora, fapt ce implică o serie de comisioane, de contribuții financiare, precum și obligații fiscale.

### **Direcții viitoare de cercetare**

În ceea ce privește dezvoltarea unor direcții viitoare de cercetare, acestea se vor realiza prin:

- Evaluarea posibilităților de transpunere la scară pilot a experimentelor;
- Evaluarea posibilităților de dezvoltare de materiale protective și pentru alte tipuri de metale;
- Utilizarea IA în vederea analizării tendințelor și execuția automată a ordinelor de tranzacționare a metalelor prețioase pe baza datelor furnizate în timp real.
- Reciclarea metalelor prețioase și tranzacționarea lor prin intermediul bursei, care devine astfel un hub pentru metalele prețioase reciclate, susținând astfel economia circulară.

## Bibliografie selectivă

- [1] Xuan, D.T.; Nguyen, H.M.T.; Hoang, V.D. Recent applications of analytical quality-by-design methodology for chromatographic analysis: A review. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2024, 254, 105243, doi: 10.1016/j.chemolab.2024.105243.
- [2] Oliveira, I.; Santos-Buelga, C.; Aquino, Y.; Barros, L.; Heleno, S.A. New frontiers in the exploration of phenolic compounds and other bioactives as natural preservatives. *Food Biosci* 2025, 68, 106571, doi: 10.1016/j.fbio.2025.106571.
- [3] Arif, M.; Raza, H.; Akhter, T. UV-Vis spectroscopy in the characterization and applications of smart microgels and metal nanoparticle-decorated smart microgels: a critical review. *RSC Advances* 2024, 14 (51), 38120-38134, doi: 10.1039/D4RA07643E
- [4] Giraldo, J.F.R.; Jorge Marin, J.E.G. Application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for protozoan analysis: A systematic review. *Photodiagnosis Photodyn Ther.* 2025, 51, 104441, doi: 10.1016/j.pdpdt.2024.104441.
- [5] Ul-Hamid, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*; Springer International Publishing: Cham, 2018; ISBN 978-3-319-98481-0.
- [6] Van Grieken, V.; Andrzej, A. *Handbook of X-Ray Spectrometry*; Penner-Hahn, James E, Eds.; 2nd ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2002;
- [198] Carretti, E.; Chelazzi, D.; Rocchigiani, G.; Baglioni, P.; Poggi, G.; Dei, L. Interactions between Nanostructured Calcium Hydroxide and Acrylate Copolymers: Implications in Cultural Heritage Conservation. *Langmuir* 2013, 29, 9881–9890, doi:10.1021/la401883g.
- [199] Barbu, C.; Semenescu, A.; Fistos, T.; Ungureanu, E.; Cotrut, C. Synthesis and Electrochemical Behavior of Essential Oils Based Protective Coatings for Silver Cultural Heritage Objects. *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, 2024, 86, 273–284.
- [200] Feller, R.L.; Jones, E.H.; Stolow, N. On Picture Varnishes and Their Solvents. *National Gallery of Art*, 1985.
- [201] Argyropoulos, V.; Giannoulaki, M.; Michalakakos, G.P.; Siatou, A. A Survey of the Type of Corrosion Inhibitors and Protective Coatings Used for the Conservation of Metal Objects from Museum Collections in the Mediterranean Basin. *Strategies for Saving our Cultural Heritage*, 2007.
- [202] Vinçotte, A.; Beauvoit, E.; Boyard, N.; Guilminot, E. Effect of Solvent on PARALOID® B72 and B44 Acrylic Resins Used as Adhesives in Conservation. *Herit Sci* 2019, 7, 42, doi:10.1186/s40494-019-0283-9.
- [203] LBMA. Conditions for Listing for Good Delivery Refiners. The London Bullion Market Association, 2021. 39 p. - URL: <https://cdn.lbma.org.uk/downloads/GDL-Assets/GoodDelivery-List-Rules-Jan-2021-FINAL.pdf>
- [204] International Scientific Journal "Innovations" WEB ISSN 2603-3771; PRINT ISSN 2603-3763 132, ISSUE 4, 129-133 (2021)
- [205] Gold Hub. Gold mine production. URL: <https://www.gold.org/goldhub/data/historical-mine-production>
- [206] Temple Protestant. These 10 countries have the largest silver production. URL: <https://en.templeprotestant.org/10-countries-produce-most-silver-13620>.
- [207] Statistician. Mine production of platinum worldwide from 2010 to 2020. URL: <https://www.statista.com/statistics/1170691/mine-production-of-platinum-worldwide/>.
- [208] Statistician. Mine production of palladium from 2010 to 2020, by country. URL: <https://www.statista.com/statistics/273647/global-mine-production-of-palladium>

## Lista lucrărilor științifice publicate

### Publicarea în reviste științifice WOS ISI

1. **Barbu Cătălin**; Semenescu, A.; Fistos, T.; Ungureanu, E.; Cotrut, C. *Synthesis and Electrochemical Behavior of Essential Oils Based Protective Coatings for Silver Cultural Heritage Objects*. U.P.B. Sci. Bull., Series B, 2024, 86, 273–284, **WOS:001301114000022**
2. **Barbu, Catalin Alexandru**; Fierascu, Irina; Semenescu, Augustin; Cotrut, Cosmin M., *Critical Review Regarding the Application of Plant Extracts as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors-A Sustainable Interdisciplinary Approach*, MOLECULES, 30, 18, DOI10.3390/molecules30183722, Article Number 3722, 2025, **WOS:001580482900001**, (I.F- 4.6, Q2)

### Publicarea în reviste științifice BDI

1. **Barbu Cătălin**, Irina Fierascu, Augustin Semenescu, *Plants' phytochemicals – a critical discussion on their potential to protect cultural heritage objects*, Current Trends in Natural Sciences, 2023, Vol. 12., Iss. 23, pp. 28-35, **DOI: 10.47068/ctns.2023.v12i23.003**, ISSN (online) 2284-953X, ISSN-L 2284-9521, Publisher University of Pitesti

### Participarea la conferințe internaționale

1. **Barbu Cătălin**, Irina Fierăscu, Alina Ortan, Augustin Semenescu, *Hybrid coatings for protecting metallic objects with cultural value*, Simpozionul Internațional - Prioritățile Chimiei pentru o Dezvoltare Durabilă, PRIOCHEM XVIII – 2022 (26-28.10.2022, București), Book of abstracts, 18/2022, p. 37

### Participarea la conferințe naționale

1. Exploring the role of silver in the Industry 4.0 - **Cătălin A. Barbu**, Augustin Semenescu, ROMAT 2024, National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania, Conference program & BOOK OF ABSTRACTS, pag. 123/291
2. Artificial intelligence - potential benefits for silver - **C.A. Barbu\***, A. Semenescu, D.F. Marcu, B. Florea, ROMAT 2024, National University of Science and Technology Politehnica Bucharest, Romania, Conference program & BOOK OF ABSTRACTS, pag. 238/291
3. Classical versus innovative methods used for artifact protection/cleaning, **Catalin Alexandru BARBU**, Augustin Semenescu, Conferința Științifică de Toamnă a AOȘR, 2024, Iași, 23-24 Septembrie 2024, Tema: Rolul Inteligenței Artificiale în Dezvoltarea Durabilă a României
4. *Natural Corrosion Inhibitors – an Interdisciplinary Solution for the Sustainable Conservation of Cultural Heritage, in the Context of the Connection Between Exact Sciences and Art*, **Catalin Alexandru BARBU**, Augustin SEMENESCU, Irina FIERASCU, Conferința Științifică Națională de Primăvară, 23 – 24 Mai 2025, București, Book Of Abstracts, Scientific Conference, Academy Of Romanian Scientists, Print ISSN 2601 - 5102, pag. 12 & 88.
5. *The Practical Implications of Science in Innovation Management*, **Catalin Alexandru BARBU**, Augustin SEMENESCU, Sorin Marius AVRAMESCU, Conferința Științifică Națională de Primăvară, 23 – 24 Mai 2025, București, Book Of Abstracts, Scientific Conference, Academy Of Romanian Scientists, Print ISSN 2601 - 5102, pag. 13 & 89.