



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 01183

(22) Data de depozit: 25.11.2010

(41) Data publicării cererii:
30.07.2012 BOPI nr. 7/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• VELEA SANDA, STR. ZAMBILELOR
NR. 6, BL. 60, ET. 2, AP. 5, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• POPESCU MARIANA, STR. VALEA ROȘIE
NR. 6, BL. 62, SC. C, ET.1, AP. 35,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• DOBRE ELENA, STR. BODEȘTI NR. 9,
BL. 29A, ET.6, AP. 25, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ILIE LUCIA, BD. TIMIȘOARA NR. 49,
BL.66, SC. A, ET. 4, AP. 14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• POPILIAN ANA-MARIA,
STR. MIHAELA RUXANDRA MARIN NR.5A,
BL.107, ET.10, AP.41, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU CECILIA,
STR. AVRAM IANCU NR.5, SELIMBAR, SB,
RO;
• BUCSA LIVIA, STR. GORJULUI NR.4,
BL.15, AP.71, SIBIU, SB, RO;
• MIRONESCU MONICA, STR. 9 MAI NR.65,
BL.77, SC.A, AP.5, SIBIU, SB, RO;
• OANCEA FLORIN, STR. PAȘCANI NR.5,
BL.D7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• HERA ELENA, STR. VERGULUI NR.37,
BL.K3, SC.A, AP.26, BUCUREȘTI, B, RO;
• MINCEA CARMEN, ALEEA CIRCULUI
NR.2, BL.2, SC.A, ET.4, AP.9, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DRAGOȘ NICOLAE, STR. MUSCEL NR.4,
ET. 4, AP.9, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• BICA ADRIANA, CALEA FLOREȘTI NR.79,
AP.116, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(54) COMPOZIȚII BIOCIDICE PENTRU TRATAMENTUL
BIODETERIORĂRII SUPRAFETELOR EXTERIOARE DE
PIATRĂ ȘI ZIDĂRIE VECHĂ ȘI TEHNICĂ NEINVAZIVĂ DE
APLICARE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru tratarea deteriorării suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, din cauza dezvoltării microorganismelor și vegetației. Procedeu conform invenției constă din aplicarea, într-o primă etapă, prin pulverizare, a unei soluții biocide curative 10%, constând din 0,7...14% biocide de sinteză, cu efect sporicid, bactericid, fungicid, preferabil glutaraldehydă și săruri cuaternare de amoniu, sau 15...35% derivat de acid gras cu efect erbicid neselectiv, și 0,5...3% fungicid azolic, 0,1...5% ulei aromatic, 5...80% solvent, 0,5...10% emulgator și

până la 100% apă; îndepărtarea, după 10...25 de zile, a biodermis distruse, spălarea și uscarea suprafeței; aplicarea uniformă a unei compoziții biocide preventive, prin pulverizare sau pensulare, conținând 0,5...5% derivat peroxidic de acid gras sau 0,5...6% sare cuaternară de amoniu și fungicid, 0,5...5% ulei volatil bioactiv și 60...90% agent peliculogen biodegradabil, cu uscare la aer.

Revendicări: 4



30

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a 2010 01183
Data depozit	25-11-2010

Compoziții biocide pentru tratamentul biodeteriorării suprafețelor exterioare de piatră și zidărie veche și tehnică neinvazivă de aplicare a acestora

Invenția se referă la compoziții biocide pentru conservarea integrată a suprafețelor exterioare biodeteriorate din piatră și zidărie veche și tehnică neinvazivă de aplicare a acestora.

Limitarea fenomenului continuu și inevitabil de biodeteriorare a clădirilor și monumentelor istorice este o reală provocare în contextul actual al dezvoltării durabile a societății, fiind necesare intervenții operative *in situ* care să reducă populațiile de organisme deteriozene și să asigure o protecție cât mai îndelungată împotriva recontaminării fațadelor de piatră și zidărie expuse în aer liber.

Se cunosc metode de tratament al biodeteriorării care utilizează produse biocide cu efect bactericid, fungicid, algicid sau erbicid cu structuri moleculare diverse: alcoolii, acizi organici, oxizi, hidroxizi, peroxizi, fenoli, compuși organoclorurați și organometalici, săruri cuaternare de amoniu, aldehide, etc. Astfel, în brevetul SUA 2008/0185022 sunt promovați compușii cuaternari de amoniu ca detergenți industriali și dezinfectanți pentru spații spitalicești, pentru vase și echipamente, fără a se face referiri la utilizarea lor pentru suprafețe exterioare. Aceștia sunt eficienți contra bacteriilor, fungilor și sporilor, au spectru larg de acțiune, toxicitate scăzută, sunt necorozivi și au preț rezonabil, motiv pentru care s-au utilizat ulterior cu rezultate bune și în tratamentele curativ preventive ale zidăriei pentru distrugerea și prevenirea formării biofilmului deteriozen (WO 2010/042935, WO 2009/130608). Clorura de benzalconiu acționează rapid ca algicid, bactericid și fungicid și este utilizată în produse formulate în special ca agent antimicrobian de suprafață (SUA 6759434). Brevetele SUA 5124359, 5344838 și EP 0217339 prezintă combinații ale glutaraldehidei cu diverse săruri cuaternare de amoniu pentru combaterea fungilor, bacteriilor, sporilor și algelor în locuri cu umezeală ridicată. Brevetul SUA 5891922 prezintă compoziții biocide de curățare și dezinfectare pe baza de clorură de benzildimetilamoniu, glutaraldehydă, ulei esențial de pin și terpineol iar Brevetele SUA 5591708 și 5866534 prezintă extracte glicolice cu ulei de pin, pentru curățarea fațadelor biodeteriorate ale monumentelor. Se cunosc diverse combinații sinergice pe bază de propiconazol utilizate pentru a preveni atacul microbiologic, degradarea sau deteriorarea diverselor tipuri de materii prime și produse (SUA 6576629, WO 2008/047097).

Pentru combaterea macroflorei deteriozene (mușchi, licheni, plante superioare), în practică s-au utilizat erbicide de uz agricol (compuși organoclorurați, triazine, derivați de uree, tetraborat de sodiu) dar utilizarea unora dintre acestea a fost redusă sau interzisă din motive de toxicitate. În Brevetele SUA 6258752, 6608003 și 5919734 sunt descrise erbicide neselective postemergente, prietenoase față de mediu, pe bază de acizi grași C6-C20 și sărurile de amoniu ale acestora, eficiente pentru combaterea buruienilor, mușchilor, lichenilor și algelor. Brevetul SUA 4401456 descrie biocide dispersate în gel alginat iar brevetul SUA 4440746 descrie formulări biocide granulate obținute prin uscarea unor geluri de alcool polivinilic cu derivați de bor. Formulări pe bază de alcool polivinilic utilizate ca barieră de umiditate sub formă de film protector a unui substrat sunt prezentate în brevetele WO 2006/111981, SUA 5631042, EP 2000/1208143, SUA 2009/0004373. În brevetul SUA 2008/0185022 sunt prezentate câteva variante de aplicare a unei soluții apoase de clorură de alchil-dimetil-benzilamoniu pentru curățarea unor suprafețe exterioare de țiglă, cărămidă sau piatră, contaminate cu alge, mușgaiuri, mușchi și licheni. Metoda cu clătire este recomandată pentru suprafețe aflate în stadii incipiente de biodeteriorare sau suprafețele materialelor cu porozitate foarte mică, dar nu este eficientă pentru îndepărtarea macroflorei. Metoda efectelor rapide constă în aplicarea soluției apoase obținute prin diluarea premixului concentrat cu apă care este lăsată să acționeze 24 de ore și clătirea cu un jet de apă sub presiune. Pentru zidărie veche poate fi adaptată o metodă fără clătire pentru a nu afecta suportul prin hidratare excesivă sau dislocarea materialului de construcție.

Majoritatea soluțiilor tehnice existente prezintă dezavantajele utilizării unor produse toxice (derivați cu brom, ditiocarbamați), eficiente doar la doze mari (semiformali, hexahidrotiazine și derivații acestora cu acidul boric), care produc fenomene de rezistență, pătează suportul sau îl decolorează (peroxizi), atacă materialele de construcție (acid peracetic, formaldehida), au stabilitate scăzută și eficiență în domenii limitate de pH (izotiazoline). Produsele curative pe bază de clor liber, cum sunt acidul hipocloros și derivații acestuia, ca și hidroxizii de sodiu sau potasiu, chiar dacă sunt eficiente împotriva biodeteriozenilor, sunt foarte reactive și corozive, atât față de materialul de construcție, cât și pentru utilizatori, fiind necesare operațiuni suplimentare de clătire cu apă. Aceste procedee hidratează excesiv materialele de construcție poroase și absorbante, favorizează recontaminarea suprafețelor, poluează mediul și reduc remanența tratamentelor, necesitând repetarea periodică a acestora și crescând costul intervențiilor operative. În plus, datorită noilor reglementări europene, cele mai eficiente biocide au fost interzise (compuși

organostanici) sau înlocuite (agenții de curățare pe bază de amoniac sau hidroxid de sodiu, repelenții de umiditate pe bază de polimeri acilați sau rășini siliconice) cu produși naturali bioactivi din resurse regenerabile.

Până în prezent, nu s-au descoperit metoda de combatere sau biocidul universal care să fie eficiente simultan pentru toate organismele deteriozene, în toate ecosistemele și pe toate tipurile de suprafețe. Rațiunea aplicării simultane a biocidelor din diferite clase chimice, singure sau în amestecuri, este de a inhiba atacul unui spectru cât mai larg de dăunători.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în combaterea eco-eficientă a biodeteriorării și protecția pe termen lung împotriva recontaminării suprafețelor de piatră și zidărie veche ale clădirilor și monumentelor istorice aflate în diverse stadii de degradare. Compozițiile biocide pentru conservarea integrată a fațadelor de piatră și zidărie veche, conform invenției, înlătură dezavantajele prezentate prin aceea că au spectru larg de acțiune împotriva biodeteriozenilor, sunt necorozive față de materialele de construcție și prietenoase față de mediu. Acestea se pot obține în instalații simple de condiționare sub formă de concentrate lichide, prin omogenizarea la temperatura ambiantă și presiune atmosferică a ingredientelor biologic active, naturale sau de sinteza chimică, cu aditivi, solvenți ecologici, agenți de îngroșare, agenți anticongelanți, emulgatori sau stabilizatori naturali. Formulările astfel realizate, sub formă concentrată, se diluează cu apă înaintea utilizării și se aplică prin pulverizare, roluire sau pensulare, în funcție de particularitățile structurale ale substratului și de tipul tratamentului. Tehnica neinvazivă de aplicare a acestor compoziții, conform invenției, este constituită din trei etape operaționale principale (tratament curativ, curățare mecanică și tratament preventiv), care asigură o protecție eficientă de lungă durată, ecologică și puțin costisitoare a fațadelor exterioare.

Compoziția biocidă curativă destinată distrugerii biofilmului microbiologic deteriozen al pietrei conține, conform invenției, 0,5-8% în greutate dintr-un sporicid, 0,2-6% în greutate microbiocid sau amestec de bactericide și fungicide, 0,1-5% ulei volatil biologic activ, 15-80% în greutate solvent anticongelant, 1-10% în greutate emulgator și apă până la 100%.

Componentele active împotriva microorganismelor deteriozene se selectează dintre sărurile cuaternare de amoniu dovedite cele mai eficiente microbicide cu spectru larg de acțiune și glutaraldehida cu acțiune germicid/sporicidă asociată. Componenta activă naturală se alege dintre uleiurile esențiale de cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare, etc. cu acțiune bactericidă fungicidă recunoscută. Ca solvenți cu rol anticongelant pot fi utilizați:

monoetilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, polietilenglicoli cu mase mici, polipropilenglicoli cu mase mici, iar dintre agenții tensioactivi de suprafață neionici se pot utiliza: Emulgator LN, Tween 20, Tween 80, guma arabica, agar-agar, gelatina și alți emulgatori naturali.

Compoziția curativă pentru combaterea biodermei predominante de macrofloră conține, conform invenției, 15-35% în greutate un compus cu acțiune erbicidă neselectivă, 0,5-3% în greutate fungicid ecologic, 0,1-5% în greutate ulei volatil, 0,5-3,5% în greutate surfactant anionic, 5-30% în greutate solvent ecologic și apă până la 100%.

Componenta cu acțiune de blocare a fotosintezei poate fi: un erbicid triazinic, derivați de uree, acizi grași C6-C12 (de preferință C8 sau C9), derivați cu azot ai acestora, de preferință provenite din resurse naturale regenerabile, cu ecotoxicitate scăzută, iar fungicidul poate fi selectat dintre derivații azolici (propiconazol, tebuconazol, tiabendazol), o clasă de microbicide cu profil toxicologic acceptabil.

Ca surfactanți anionici, se pot include trigliceride naturale sulfatate sau sulfonate, alchileteri ai acizilor carboxilici, iar dintre solvenții ecologici se pot selecționa: parafine, alcooli inferiori C1-C4, glicoli, eteri, săruri metalice și esteri ai acizilor grași, uleiuri vegetale brute din semințe de rapiță, ricin, muștar, soia, camelină, uleiuri siliconice, uleiuri alimentare uzate, etc.

Compoziția biocidă preventivă conține, conform invenției, 0,5-5% în greutate un derivat peroxidic prietenos față de mediu sau 0,3-3% în greutate sare cuaternară de amoniu sinergizat cu 0,3-3% fungicid azolic, 0,5-5% în greutate ulei volatil bioactiv și 60-90% în greutate agent peliculogen biodegradabil.

Într-o variantă preferată a invenției se utilizează acidul ϵ -ftalimidoperoxihexanoic (PAP), un compus de tip peroxidic care, deși are activitate biocidă mai mică decât a acidului peracetic, compatibilitatea cu suportul și aspectele legate de siguranța pentru om și mediu îl recomandă pentru formulările biocide ecologice.

Agentul peliculogen, esențial pentru obținerea filmelor biodegradabile, poate fi ales dintr-o mare diversitate de aditivi cu rol de repelenți de umiditate, agenți de gelifiere și stabilizatori sintetici sau naturali: alcool polivinilic, polivinil acetat, esteri ai celulozei, acid polilactic, borax cu polibor, algi-nați, derivați ai acidului stearic, glicerină, proteine din soia, gumarabic, fosfolipide naturale (cefaline, lecitine), guar, xantan, zeină și rășini ale acesteia, pectine, agar, agaroze, gluten, gelatină, albumine, amidon și alți hidrocoloizi miscibili în glicerină și emulsionabili în

uleiuri vegetale. Compoziția biocidă preventivă astfel formulată se aplică pe suprafața materialului de construcție unde, în contact cu oxigenul atmosferic, formează o peliculă aderentă biodegradabilă care asigură eliberarea controlată a ingredientelor active.

Compozițiile biocide pentru conservarea integrată a fațadelor de piatră și zidărie veche aplicate, conform invenției, în sistem dual de tratament curativ/preventiv, prezintă următoarele avantaje:

- Se obțin cu costuri tehnologice minime, pe instalații convenționale;
- Sunt netoxice și nepoluante, la dozele de utilizare recomandate;
- Sunt eficiente la concentrații reduse, datorită efectelor sinergice între componente;
- Permit reducerea concentrației biocidelor de sinteză din compoziții;
- Au spectru larg de acțiune împotriva biodeteriogenilor pietrei;
- Sunt miscibile cu apa în orice proporție;
- Sunt necorozive pentru materialele de construcție de tipul pietrei;
- Asigură protecția pe termen lung împotriva recontaminării biologice

Tehnica neinvazivă de aplicare cuprinde trei etape principale:

- acoperirea completă a biodermei viabile prin pulverizarea soluției biocide curative;
- îndepărtarea mecanică blândă sau spontană a biodermei distruse după un interval rezonabil de acțiune a compoziției curative și
- acoperirea suprafeței curățate și uscate, cu o peliculă fină biodegradabilă de compoziție preventivă, care permite eliberarea gradată a ingredientelor active și creșterea remanenței tratamentului de conservare integrată.

Tratamentul preventiv trebuie precedat obligatoriu de curățarea suprafețelor, pentru asigurarea unei aderări intime și uniforme a filmului protector bioactiv pe toată suprafața suportului. De asemenea, este obligatorie monitorizarea *in situ* pe termen scurt, mediu și lung, în vederea avertizării privind inițierea recontaminării și necesitatea repetării tratamentelor.

În continuare, se dau exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-o instalație de laborator, prevăzută cu vas de condiționare cu capacitate de 1,5 litri, sistem de agitare și încălzire, se introduc 120 grame glutaraldehidă soluție apoasă 50%, 40 grame clorură de benalconiu 50%, 40 grame clorură de didecil-dimetilamoniu, 20 grame ulei de cimbru Solaris, 200 grame propilenglicol și 200 grame alcool etilic. Se omogenizează amestecul, opțional cu încălzire la 40-45°C, timp de 15-20 minute, până la dizolvarea componentelor din sistem, apoi se adaugă trepat 60 grame Emulgator LN și o parte din apa necesară, până la obținerea unei soluții omogene incolore (densitate 0,975 g/cm³, pH= 4,7). Se aduce la 1 litru cu apă distilată, se filtrează sau se decantează dacă este necesar și se ambalează.

Exemplul 2

În instalația prezentată la ex.1 se introduc 250 grame sare TETA a acidului 2-etilhexanoic, peste care se adaugă trepat 100 grame solvent butil diglicol (BDG), cu agitare și încălzire la 30-35°C, timp de 15-30 minute, până la dizolvarea completă a sării în solvent. Sub agitare se adaugă 20,2 grame propiconazol tehnic (95%), 20 grame ulei de cimbru Solaris și 100 grame dietilenglicol, continuând agitarea încă 20 de minute. Se completează cu apă până la 1 litru și se agită în continuare până la omogenizarea completă a soluției de culoare galben pal (densitate 1,019 g/cm³ pH=7,8). Se filtrează, dacă este necesar și se ambalează.

Exemplul 3

Într-un vas de condiționare de 1,5 litri prevăzut cu agitator cu palete se introduc 0,8012 kg soluție de alcool polivinilic 5% și se adaugă trepat, sub agitare 58,8 g suspensie PAP 17%, continuând omogenizarea încă 15 minute. Separat, se introduce 0,1 kg solvent BDG într-un vas de omogenizare prevăzut cu agitator cu palete și se adaugă 20 g emulgator LN. În soluția obținută se adaugă în porții mici, sub agitare, 20 g ulei de busuioc. Se continuă agitarea timp de 10-15 minute până la solubilizarea completă, apoi se adaugă în porții mici, sub agitare, peste suspensia de PAP în soluția de alcool polivinilic. Se continuă agitarea timp de 20-30 minute pentru omogenizare. Produsul alb lăptos obținut (densitate 1,0272, pH= 3,5) se depozitează în recipiente din sticlă brună, bine închise, ferite de caldură și de lumină solară.

Exemplul 4

Într-un vas de condiționare de 1,5 litri prevăzut cu agitator cu palete se introduc 0,8448 kg soluție de alcool polivinilic 5%, se pomește agitarea, se adaugă în porții 10 g clorură de benzalconiu 50% și se omogenizează timp de câteva minute. Separat, se introduce 0,1 kg solvent BDG într-un vas de omogenizare prevăzut cu agitator cu palete și se adaugă 20 g emulgator LN. Peste soluția obținută se adaugă pe rând, în porții mici, sub agitare, 5,2 g propiconazol tehnic și 20 g ulei de busuioc. Se amestecă viguros până la solubilizarea completă și se adaugă în porții mici, sub agitare, peste soluția apoasă de clorură de benzalconiu în alcool polivinilic. Se continuă agitarea timp de 20-30 minute pentru omogenizare. Produsul alb lăptos obținut (densitate 1,0233, pH= 4,5) se depozitează în recipiente din sticlă brună, bine închise, ferite de caldură și de lumină solară.

Exemplul 5

Compozițiile biocide curative preparate conform ex. 1 și 2 se aplică pe suprafețe de piatră și zidărie veche, prin diluție cu apă în raport 1:3-1:9, în funcție de gradul de încărcare biologică cu mușegai, alge, mușchi și licheni. Soluțiile se aplică de preferință cu ajutorul unui sistem de pulverizare, de ex. cu o pompă de stropit grădina, astfel încât să se acopere uniform suprafața cu circa 0,2 litri soluție/metru pătrat. Se lasă să acționeze 10-25 de zile fără clătire cu apă. Pentru compoziția curativă din ex.1, screening-ul biologic *in vitro* a evidențiat o excelentă activitate fungicidă (CMI= 0,12-0,72% asupra unor tulpini izolate de pe zidărie veche: *Aureobasidium sp.*, *Alternaria sp.* și *Penicillium sp.*) și algicidă (CMI=0,125% și CMA= 0,25% asupra tulpinii standard *Selenastrum capricornutum* și două tulpini aparținând genului *Chlorella* izolate de pe piatră monumentală). Prin aplicații *in situ* a unei diluții de 10 % produs s-a obținut distrugerea totală a mușchilor în maxim 10 zile și a lichenilor în proporție de 95% la 25 de zile după tratament. Pentru compoziția curativă din ex.2, screening-ul biologic *in vitro* a evidențiat o activitate fungicidă bună (CMI=1,45-4,35% asupra tulpinilor de *Aureobasidium sp.*, *Alternaria sp.* și *Penicillium sp.*) iar prin aplicații *in situ* a unei diluții de 10 %, s-a obținut distrugerea totală a mușchilor în maxim 10 zile și a lichenilor în maxim 25 de zile după tratament.

Exemplul 6

Suprafețele acoperite cu biodermă distrusă datorită tratamentului curativ se curăță prin periere blândă, cu ajutorul unor dispozitive care să permită parcurgerea suprafeței de sus în jos sau prin aplicare de vacuum cu ajutorul unui aspirator profesional ecologic, prevăzut cu filtru de apă sau soluție apoasă diluată a unui biocid sau amestec de biocide cu acțiune sporicidă (percarbonați, perborati, peroxidaze, săruri cuaternare de amoniu, glutaraldehidă cu acetat de sodiu sau potasiu, pH 8,2-8,9).

Exemplul 7

Compozițiile preventive din ex. 3 și 4 se aplică pe suprafețele curățate și uscate, prin pulverizare, roluire sau pensulare, în funcție de vâscozitatea produsului și porozitatea suprafeței, astfel încât prin uscare să se formeze pelicule transparente, subțiri de circa 10-15 micrometri. Se evaluează eficacitatea tratamentului preventiv prin monitorizare *in situ* la intervale prestabilite de timp prin metode imagistice fotodigitale și măsurători de precizie spectrofluorimetrice. Acest tratament asigură protecția suprafețelor pentru minimum 15 luni împotriva recontaminării, fără modificarea aspectului sau a integrității suprafețelor.

Exemplul 8

Suprafețele tratate cu compoziția de la ex. 1 sau alte tratamente care determină scăderea pH-ului la interfața materialului de construcție, se curăță de biomasa vegetală uscată și se alcalinizează prin stropire cu o soluție amoniacală. După uscarea suportului, se aplică tratamentul din ex. 7.

Revendicări

1. Compoziții biocide pentru tratamentul biodeteriorării suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din biocide de sinteză în amestec sinergic cu principii active naturale, condiționate sub formă de soluții apoase concentrate, geluri, pulberi sau granule pentru aplicații neinvazive în sistem dual de tratament curativ preventiv;
2. Compoziție biocidă pentru tratament curativ **caracterizată prin aceea că** este concepută în două variante și anume:
 - a) 0,5...8% în greutate glutaraldehidă, 0,2...6% în greutate săruri cuaternare de amoniu cu clor, 0,1-5% ulei volatil bioactiv selectat dintre uleiurile volatile de cimbru, salvie, busuioc, cimbrisor, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare și alte principii active bactericid fungicide, 15...80% în greutate solvent anticongelant, de preferință alcoolii inferiori și glicoli, 1...10% în greutate emulgator ecologic și apă până la 100% - pentru curățarea suprafețelor cu colonizare incipientă;
 - b) 15...35% în greutate un compus cu efect erbicid neselectiv, de preferință derivați cu azot ai acizilor grași C6-C12, 0,5...3% în greutate fungicid azolic, 0,1...5% în greutate ulei volatil bioactiv definit la pct. 2.a), 0,5...3,5% în greutate surfactant anionic, selectat dintre trigliceride naturale sulfatate sau sulfonate, alchileteri ai acizilor carboxilici, 5...30% în greutate solvent ecologic și apă până la 100% - pentru combaterea biodermei masive de macrofloră.
3. Compoziție biocidă pentru tratament preventiv **caracterizată prin aceea că**, într-o primă variantă conține 0,5...5% în greutate un derivat peroxidic de acid gras iar în a doua 0,3...3% în greutate sare cuaternară de amoniu și 0,3...3% fungicid azolic, ambele aditivate cu 0,5...5% în greutate ulei volatil bioactiv definit la pct. 2.a) și 60...90% în greutate agent peliculogen selectat dintre alcool polivinilic, acetat de polivinil, borax cu polibor, acid polilactic, stearați, pectine, zeină, rășini naturale și alți aditivi ecologici capabili să genereze filme biodegradabile.
4. Tehnică neinvazivă de aplicare a compozițiilor biocide **caracterizată prin aceea că**, în funcție de gradul de încărcare organică a suprafețelor și speciile dominante de biodeteriogeni, combină variantele de compoziții de la pct. 2 și 3, în sistem dual de tratament curativ/preventiv constituit din trei etape operative principale și anume: tratamentul curativ al suprafeței prin stropirea cu soluție apoasă 10% a compoziției curative, îndepărtarea mecanică a biomasei vegetale distruse și tratamentul preventiv al suprafeței curățate cu compoziția biocidă peliculogenă aplicată (ne)diluată prin pulverizare sau pensulare.