



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01183**

(22) Data de depozit: **25/11/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2016** BOPI nr. **4/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2012 BOPI nr. **7/2012**

(73) Titular:
• **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.29 A, SC.A, ET.6, AP.25, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ILIE LUCIA, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.Cc 6, SC.A, ET.4, AP.14, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPILIAN ANA-MARIA,
STR.MIHAELA RUXANDRA MARIN NR.5 A,
BL.107, ET.10, AP.41, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GEORGESCU CECILIA,
STR. AVRAM IANCU NR.5, ȘELIMBĂR, 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.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **HERA ELENA, ȘOS.VERGULUI NR.37,
BL.K 3, SC.A, ET.6, AP.26, SECTOR 2,
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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**SANDA VELEA ȘI COL., "PRODUSE ȘI
TEHNOLOGII ECOLOGICE PENTRU
CONSERVAREA INTEGRATĂ A
PATRIMONIULUI CULTURAL
ARHITECTURAL",
SIMPOZION PRIOCHEM, BUCUREȘTI,
2010; FLORIN OANCEA ȘI COL.,
"NOI COMPOZIȚII ECOLOGICE CU
POTENȚIALĂ ACȚIUNE DE COMBATERE
A ORGANISMELOR RESPONSABILE CU
BIODETERIORAREA PATRIMONIULUI
CULTURAL ARHITECTURAL",
SIMPOZION PRIOCHEM, SINAIA, 2009;
EP 0217339 A2**

(54) **PROCEDEU DE TRATARE CONSERVATIVĂ A
SUPRAFEȚELOR EXTERIOARE DE PIATRĂ ȘI
ZIDĂRIE VECHE**



RO 127610 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de tratare conservativă a suprafețelor exterioare din
piatră și zidărie veche.

3 Procedeu presupune tratarea conservativă durabilă a suprafețelor de piatră și zidărie
veche, biodeteriorate din cauza dezvoltării microorganismelor și vegetației, prin intervenția
5 operativă *in situ* și utilizarea unor compoziții biocide curative și preventive, pe bază de ingre-
diente active netoxice și neagresive pentru materialul de construcție și mediul înconjurător, ca
7 alternative ecologice la produsele chimice corozive și poluante, utilizate pentru conservarea
patrimoniului arhitectural.

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

15 Se cunosc metode de tratament al biodeteriorării care utilizează produse biocide cu
efect bactericid, fungicid, algicid sau erbicid, cu structuri moleculare diverse: alcooli, acizi orga-
nici, oxizi, hidroxizi, peroxizi, fenoli, compuși organoclorurați și organometalici, săruri cuaternare
17 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
19 vase și echipamente, fără a se face referiri la utilizarea acestora pentru suprafețe exterioare.
Acești compuși sunt eficienți contra bacteriilor, fungilor și sporilor, au spectru larg de acțiune,
21 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
23 formării biofilmului deterio- gen (**WO 2010/042935**, **WO 2009/130608**). Clorura de benzalconiu
acționează rapid ca algicid, bactericid și fungicid, și este utilizată în produse formulate în special
25 ca agent antimicrobian de suprafață (**SUA 6759434**). Brevetele **SUA 5124359**, **5344838** și
EP 0217339 prezintă combinații ale glutaraldehidei cu diverse săruri cuaternare de amoniu,
27 pentru combaterea fungilor, bacteriilor, sporilor și algelor în locuri cu umezeală ridicată. Brevetul
SUA 5891922 prezintă compoziții biocide de curățare și dezinfectare, pe bază de clorură de
29 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
31 ale monumentelor. Se cunosc diverse combinații sinergice pe bază de propiconazol, utilizate
pentru a preveni atacul microbiologic, degradarea sau deteriorarea diverselor tipuri de materii
33 prime și produse (**SUA 6576629**, **WO 2008/047097**).

35 Pentru combaterea macroflorei deterio- gene (mușchi, licheni, plante superioare), în
practică s-au utilizat erbicide de uz agricol (compuși organoclorurați, triazine, derivați de uree,
37 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
39 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
41 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
43 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
45 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,
47 mucegaiuri, 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 h, 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, formaldehidă), 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 biodeteriogenilor, 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 (compușii 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.

Este cunoscută, din **S. Velea și colaboratorii, "Produse și tehnologii ecologice pentru conservarea integrată a patrimoniului cultural arhitectural", Simpozion PRIOCHEM, 28-29.10.2010**, o tehnologie de tratament al deteriorării fațadelor de piatră și zidărie veche, în care se înlocuiesc produsele de sinteză agresive cu alternative ecologice, pe bază de extracte naturale cu acțiune biocidă individuală și capacitate de potențare a activității biocidelor, fiind selectate uleiurile esențiale de cimbru și busuioc, și substanțe selective, ca glutaraldehida, sărurile cuaternare de amoniu, derivați de azot ai acidului hexanoic și propiconazolul, pe baza cărora s-au realizat compoziții formulate ecologic, care s-au aplicat ca tratamente curative și preventive.

De asemenea, sunt cunoscute, din **F. Oancea și colaboratorii, "Noi compoziții ecologice cu potențială acțiune de combatere a microorganismelor responsabile cu biodeteriorarea patrimoniului cultural", Simpozion PRIOCHEM, 29-30.10.2009**, rezultatele inhibiției creșterii mușchilor și a lichenilor pe piatră, cărămidă și țiglă.

Până în prezent, nu s-au descoperit nici metoda de combatere și nici 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 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.

Soluția propusă constă într-un procedeu de tratare conservativă durabilă a suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche biodeteriorate ca urmare a dezvoltării microorganismelor și vegetației, în care se efectuează o tratare curativă, urmată de o tratare preventivă, cu ajutorul unor compoziții biocide, pentru conservarea integrată a fațadelor de piatră și zidărie veche, cu spectru larg de acțiune împotriva biodeteriogenilor, 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

RO 127610 B1

1 atmosferică a ingredientelor biologic active, naturale sau de sinteză chimică, cu aditivi, solvenți
ecologici, agenți de îngroșare, agenți anticongelanți, emulgatori sau stabilizatori naturali.
3 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
5 substratului și de tipul tratamentului. Tehnica neinvazivă de aplicare a acestor compoziții, con-
form invenției, este constituită din trei etape operaționale principale (tratament curativ, curățare
7 mecanică și tratament preventiv), care asigură o protecție eficientă de lungă durată, ecologică
și puțin costisitoare a fațadelor exterioare.

9 Astfel, prezenta invenție se referă la un procedeu de tratare conservativă durabilă a
suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, biodeteriorate ca urmare a dezvoltării micro-
11 organismelor și vegetației, în care se efectuează o tratare curativă, urmată de o tratare pre-
ventivă, și constă din următoarele etape:

13 - aplicarea prin pulverizarea sau pensularea unei soluții apoase de minimum 10% dintr-o
compoziție biocidă curativă, cu efect sporicid, bactericid, fungicid, erbicid, constând din
15 substanțe biocide de sinteză, cu impact minim asupra mediului, și ulei volatil bioactiv, în doză
de minimum 0,2 l/m² de suprafață acoperită de biodermă;

17 - menținerea compoziției biocide curative pe suprafața tratată, să acționeze în lipsa
umidității timp de 10...25 de zile, urmată de îndepărtarea mecanică a biodermei distruse,
19 spălarea și uscarea suprafeței;

- aplicarea uniformă, prin pulverizarea sau pensularea unei compoziții biocide preventive
21 cu efect algicid, bactericid, fungicid, conținând substanțe biocide de sinteză, cu impact minim
asupra mediului, ulei volatil bioactiv și agent peliculogen biodegradabil, în doză de 50... 100 g/m²
23 de suprafață uscată, și expusă la aer atmosferic, astfel încât să se formeze un film protector
transparent de minimum 10 μm grosime.

25 Într-un aspect preferat, procedeul cuprinde utilizarea unei compoziții biocide, pentru
tratamentul curativ al suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche biodeteriorate ca urmare
27 a dezvoltării microorganismelor și vegetației, care este formată din 0,5...8% glutaraldehidă și
0,2...6% sare cuaternară de amoniu, selectată dintre clorura de benzalconiu și clorura de
29 didecil-dimetilamoniu, 15...35% derivat de acid gras cu efect erbicid neselectiv, selectat dintre
derivații cu azot ai acizilor grași C6-C12, și 0,5...3% fungicid ecologic de tip un derivat azolic,
31 de preferință propiconazol, 0,1...5% ulei volatil bioactiv ales dintre uleiurile de plante aromate
cu proprietăți microbicide recunoscute, de preferință cimbru și busuioc, 5...80% solvent anti-
33 congelant ales dintre alcoolii inferiori, de preferință etanol, și glicoli, de preferință propilenglicol,
dietilenglicol sau butildiglicol, 0,5...10% emulgator și până la 100% apă.

35 Într-un alt aspect, procedeul cuprinde utilizarea unei compoziții biocide, pentru trata-
mentul preventiv al suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, pentru protecție împotriva
37 recontaminării biologice, care este formată din 0,5...5% în greutate un derivat peroxidic de acid
gras, de preferință acidul ε-ftalimidoperoxihexanoic, 0,3...3% în greutate sare cuaternară de
39 amoniu, selectată dintre clorura de benzalconiu sau clorura de didecil-dimetilamoniu, și 0,3
...3% fungicid ecologic, care este un derivat azolic, de preferință propiconazol, 0,5...5% ulei
41 volatil bioactiv, ales dintre uleiurile de plante aromate cu proprietăți microbicide recunoscute,
de preferință cimbru și busuioc, și 60...90% agent peliculogen biodegradabil, selectat dintre
43 aditivii cu rol de repelenți de umiditate, agenți de gelifiere și stabilizatori sintetici sau naturali,
de preferință alcool polivinilic.

45 Componentele active împotriva microorganismelor deterio gene se selectează dintre
sărurile cuaternare de amoniu dovedite cele mai eficiente microbicide, cu spectru larg de acți-
47 une, și glutaraldehida cu acțiune germicid/sporicidă asociată. Componenta activă naturală se
alege dintre uleiurile esențiale de cimbru, salvie, busuioc, coriandru, rozmarin, pin, cuișoare etc.,

RO 127610 B1

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, poli-etilenglicoli cu mase mici, polipropilenglicoli cu mase mici, iar dintre agenții tensioactivi de suprafață neionici se pot utiliza: Emulgator LN, Tween 20, Tween 80, gumă arabica, agar-agar, gelatină și alți emulgatori naturali. 1
3
5

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. 7
9

Ca surfactanți anionici, se pot include trigliceride naturale sulfatate sau sulfonate, alchileteri ai acizilor carboxilici, iar dintre solvenții ecologici se pot selecționa: parafine, alcoolii 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. 11
13

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. 15
17

Într-o variantă preferată a invenției, se utilizează acidul ϵ -ftalimidoperoxihexanoic (PAP), un compus de tip peroxidic la 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. 19
21

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. 23
25
27
29
31

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: 33

- se obțin cu costuri tehnologice minime, pe instalații convenționale; 35
- sunt netoxice și nepoluante, la dozele de utilizare recomandate;
- sunt eficiente la concentrații reduse, datorită efectelor sinergice între componente; 37
- permit reducerea concentrației biocidelor de sinteză din compoziții;
- au spectru larg de acțiune împotriva biodeteriogenilor pietrei; 39
- sunt miscibile cu apa în orice proporție;
- sunt necorozive pentru materialele de construcție de tipul pietrei; 41
- asigură protecția pe termen lung împotriva recontaminării biologice.

Procedeele conform invenției cuprind trei etape principale: 43

- acoperirea completă a biodermei viabile, prin pulverizarea soluției biocide curative; 45
- 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. 47
49

RO 127610 B1

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

5 În continuare, se dau exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

7 Într-o instalație de laborator, prevăzută cu vas de condiționare cu capacitate de 1,5 l,
sistem de agitare și încălzire, se introduc 120 g glutaraldehidă soluție apoasă 50%, 40 g clorură
9 de benalconiu 50%, 40 g clorură de didecil-dimetilamoniu, 20 g ulei de cimbru Solaris, 200 g
propilenglicol și 200 g alcool etilic. Se omogenizează amestecul, opțional cu încălzire la
11 40...45°C, timp de 15...20 min, până la dizolvarea componentelor din sistem, apoi se adaugă
treptat 60 g Emulgator LN și o parte din apa necesară, până la obținerea unei soluții omogene
13 incoloră (densitate 0,975 g/cm, pH = 4,7). Se aduce la 1 l cu apă distilată, se filtrează sau se
decantează dacă este necesar, și se ambalează.

Exemplul 2

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

Exemplul 3

23 Într-un vas de condiționare de 1,5 l, prevăzut cu agitator cu palete, se introduc 0,8012 kg
25 soluție de alcool polivinilic 5%, și se adaugă treptat, sub agitare, 58,8 g suspensie PAP 17%,
continuând omogenizarea încă 15 min. Separat, se introduce 0,1 kg solvent BDG într-un vas
27 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
29 de 10...15 min, 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 min,
31 pentru omogenizare. Produsul alb lăptos obținut (densitate 1,0272, pH = 3,5) se depozitează
în recipiente din sticlă brună, bine închise, ferite de căldură și de lumină solară.

Exemplul 4

33 Într-un vas de condiționare de 1,5 l, prevăzut cu agitator cu palete, se introduc 0,8448 kg
35 soluție de alcool polivinilic 5%, se pornește agitarea, se adaugă în porții 10 g clorură de
benalconiu 50%, și se omogenizează timp de câteva minute. Separat, se introduce 0,1 kg
37 solvent BDG într-un vas de omogenizare prevăzut cu agitator cu palete, și se adaugă 20 g
emulgator LN.

39 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
41 adaugă în porții mici, sub agitare, peste soluția apoasă de clorură de benalconiu în alcool
polivinilic. Se continuă agitarea timp de 20...30 min, pentru omogenizare. Produsul alb lăptos
43 obținut (densitate 1,0233, pH = 4,5) se depozitează în recipiente din sticlă brună, bine închise,
ferite de căldură și de lumină solară.

Exemplul 5

45 Compozițiile biocide curative, preparate conform exemplelor 1 și 2, se aplică pe
47 suprafețe de piatră și zidărie veche, prin diluție cu apă în raport 1:3...1:9, în funcție de gradul
de încărcare biologică cu mușgai, alge, mușchi și licheni. Soluțiile se aplică, de preferință, cu
49 ajutorul unui sistem de pulverizare, de exemplu, cu o pompă de stropit grădina, astfel încât să

RO 127610 B1

se acopere uniform suprafața cu circa 0,2 l sol/m². Se lasă să acționeze 10...25 de zile, fără clătire cu apă. Pentru compoziția curativă din exemplul 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 maximum 10 zile, și a lichenilor în proporție de 95% la 25 de zile după tratament. Pentru compoziția curativă din exemplul 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 maximum 10 zile, și a lichenilor în maximum 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 exemplele 3 și 4 se aplică pe suprafețele curățate și uscate, prin pulverizare, roluire sau pensulare, în funcție de viscozitatea produsului și porozitatea suprafeței, astfel încât, prin uscare, să se formeze pelicule transparente, subțiri de circa 10...15 μm. 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 exemplul 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 exemplul 7.

Revendicări

1. Procedeu de tratare conservativă durabilă a suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, biodeteriorate ca urmare a dezvoltării microorganismelor și vegetației, **caracterizat prin aceea că se efectuează o tratare curativă, urmată de o tratare preventivă** constând din următoarele etape:

- aplicarea, prin pulverizare sau pensulare, a unei soluții apoase de minimum 10% dintr-o compoziție biocidă curativă, cu efect sporicid, bactericid, fungicid, erbicid, constând din substanțe biocide de sinteză, cu impact minim asupra mediului, și ulei volatil bioactiv, în doză de minimum 0,2 l/m² de suprafață acoperită de biodermă;

- menținerea compoziției biocide curative pe suprafața tratată, ca să acționeze în lipsa umidității, timp de 10...25 de zile, urmată de îndepărtarea mecanică a biodermei distruse, spălarea și uscarea suprafeței;

- aplicarea uniformă, prin pulverizare sau pensulare, a unei compoziții biocide preventive, cu efect algicid, bactericid, fungicid, conținând substanțe biocide de sinteză, cu impact minim asupra mediului, ulei volatil bioactiv și agent peliculogen biodegradabil, în doză de 50...100 g/m² de suprafață uscată și expusă la aer atmosferic, astfel încât să se formeze un film protector transparent de minimum 10 μm grosime.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că această compoziție biocidă, pentru tratamentul curativ al suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, biodeteriorate ca urmare a dezvoltării microorganismelor și vegetației, este formată din 0,5...8% glutaraldehydă și 0,2...6% sare cuaternară de amoniu, selectată dintre clorura de benzalconiu și clorura de didecil-dimetilamoniu, 15...35% derivat de acid gras cu efect erbicid neselectiv, selectat dintre derivații cu azot ai acizilor grași C6-C12, și 0,5...3% fungicid ecologic, de tip un derivat azolic, de preferință propiconazol, 0,1...5% ulei volatil bioactiv, ales dintre uleiurile de plante aromate, cu proprietăți microbicide recunoscute, de preferință cimbru și busuioc, 5...80% solvent anticongelant, ales dintre alcoolii inferiori, de preferință etanol, și glicoli, de preferință propilenglicol, dietilenglicol sau butildiglicol, 0,5...10% emulgator și până la 100% apă.**

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că această compoziție biocidă pentru tratamentul preventiv al suprafețelor exterioare din piatră și zidărie veche, pentru protecție împotriva recontaminării biologice, este formată din 0,5...5% în greutate un derivat peroxidic de acid gras, de preferință acidul ε-ftalimidoperoxihexanoic, 0,3...3% în greutate sare cuaternară de amoniu, selectată dintre clorura de benzalconiu sau clorura de didecil-dimetilamoniu, și 0,3...3% fungicid ecologic, care este un derivat azolic, de preferință propiconazol, 0,5...5% ulei volatil bioactiv, ales dintre uleiurile de plante aromate, cu proprietăți microbicide recunoscute, de preferință cimbru și busuioc, și 60...90% agent peliculogen biodegradabil, selectat dintre aditivii cu rol de repelenți de umiditate, agenți de gelifiere și stabilizatori sintetici sau naturali, de preferință alcool polivinilic.**

