



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00350**

(22) Data de depozit: **10/06/2019**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2020 BOPI nr. **8/2020**

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- FRUTH-OPRIȘAN VICTOR, STR.PLANTELOR NR.14, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- TODAN LIGIA-CARMEN, STR.SPERANȚEI NR.26, AP.7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- PREDOANĂ LUMINIȚA, STR.ANTON BACALBAȘA NR.6, BL.31, SC.2, AP.22, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- POENARU IULIANA, CARTIER BROȘTENI BL.G4, ET.4, AP.18, BUZĂU, BZ, RO;
- ARICOV LUDMILA, STR.ILEANA COSÂNZEANA NR. 10, BL.P7, SC. 4, AP.103, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

- LEONTIEȘ ANCA RUXANDRA, STR.GIOACCHINO ROSSINI NR.4, SC.A, AP.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
- CIOBANU ELENA-MĂDĂLINA, STR.CUPOLEI NR.5B, SC. 1, ET.5, AP.55, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- PETCU GABRIELA, STR.UIOARA NR.6, BL.43, SC.1, AP.12, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- ION RODICA-MARIANA, STR.VOILA NR.3, BL.59, ET.1, SC.3, AP.36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- JECU MARIA LUIZA, STR.PICTOR OCTAV BANCILĂ, NR.8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- RĂUT IULIANA, ALEEA BARAJUL BISTRITĂ NR. 12, BL. 4, SC.1, ET.4, AP.54, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
- CĂLIN MARIANA, STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 41, BL. 07A, SC. 2, ET. 6, AP. 91, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR PELICULE NANOCOMPOZITE DESTINATE PROTEJĂRII COMPOVENTELOR ARHITECTURALE LITICE ALE PATRIMONIULUI CULTURAL

(57) Rezumat:

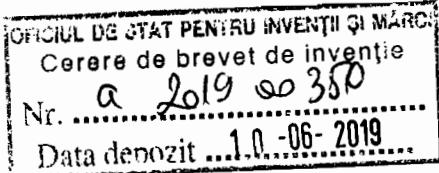
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor pelicule nanocompozite, cu utilizare în protejarea componentelor arhitecturale ale patrimoniului național. Procedeul conform inventiei constă în prepararea unei suspensii de nanoparticule de oxid de magneziu 0,5% într-o soluție de poliacrilat de sodiu modificat hidrofobic 0,1%, și aplicarea unui strat de suspensie prin metode uzuale, pe suprafețe cu rugozitate diferențiate de tip sticla,

faiantă, ceramică, gresie, mortar, rezultând o peliculă nanocompozită având activitate antimicrobiană și, în absența luminii, o diminuare a absorbției apei prin capilaritate cu 10%, proprietăți fotocatalitice și de stabilitate a culorii și a aspectului.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).





Procedeu de obtinere a unor pelicule nanocompozite destinate protejarii componentelor arhitecturale litice ale patrimoniului cultural.

Prezenta inventie se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri/pelicule nanocompozite dintr-un amestec de nanoparticule oxidice (MgO) și polimeri în soluție apoasă (NaPAC16- Poliacrilatul de sodiu modificat hidrofobic), cu utilizare în protejarea componentelor arhitecturale ale patrimoniului cultural.

Expunerea constantă la activitatea combinată a acțiunii naturii și poluării urbane cauzează mai multe daune materialelor folosite în construcții: apa, poluarea aerului, sărurile solubile, biodeteriorarea sunt principalele cauze ale degradării, iar literatura de specialitate include multe articole privind investigarea mecanismelor lor de acțiune.

Protecția elementelor arhitecturale în domeniul patrimoniului cultural reprezintă o activitate complexă din cauza dificultății de a satisface criteriile impuse. O acoperire ideală ar trebui să fie eficientă, rezistentă, durabilă, transparentă, ușor de aplicat, netoxică și deotașabilă. Mai mult, acoperirea protectoare trebuie să garanteze un nivel ridicat de hidrofobicitate, având în vedere că urniditatea și apa de ploaie reprezintă principalele cauze ale mecanismelor de degradare. Totodata acoperirea trebuie să permită transpirația pietrei pentru a evita ca apa deja prezentă în substrat să poată determina o degradare ulterioară. [C.V. Horie, *Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*, Routledge, 2010]

Apa contribuie substanțial la degradarea monumentelor prin înghețare și dezghețare și, de asemenea, pentru că este un purtător de poluanți și soluții de sare. Impermeabilitatea poate fi realizată prin aplicarea unui film subțire, hidrofob, organic. Utilizarea acoperirilor simple de polimeri pentru protecția monumentului este încă în dezbatere din cauza reacțiilor adverse nedorite dezvoltate la îmbătrânire.

Au fost propuse mai multe strategii legate de protejarea monumentelor: straturi organice, particule anorganice și materiale compozite.

Pentru protejarea și conservarea monumentelor istorice au fost utilizati atât agenți organici cât și anorganici, inclusiv polimeri sintetici. Tratamentele efectuate cu materiale organice prezintă o durabilitate scăzută, schimbarea drastică a proprietăților structurale ale pietrei și compatibilitatea fizico-chimică slabă cu substratul. Produsele anorganice par să aibă anumite avantaje, cum ar fi o bună durabilitate și o compatibilitate fizico-chimică mai mare cu componente de piatră, dar, pe de altă parte, ele oferă, de obicei, o penetrare insuficientă și, prin urmare, un effect de consolidare slab. [M. Licchelli, M. Malagodi, M. Weththimuni, C. Zanchi, *Anti-graffiti nanocomposite materials for surface protection of a very porous stone*, Appl.Phys. A. 116 (2014) 1525–1539]

În ultimii 40 de ani au fost folosite cu precadere, pentru consolidarea structurilor din piatra și pereților pictati, material organice: s-au folosit polimeri sintetici acrilici și vinilici ca consolidatori pentru fresce, precum și compuși organosiliconici. Se pot da, cu titlul de exemplu, realizarea unui amestec format din politetrafluoretilenă sub formă de dispersie apoasă, o emulsie sau o microemulsie de perfluoropolietere aplicat pe suprafața materialelor sau articolelor menționate CA2005749A1 [Giovanni Moggi, Daria Lenti, Desiderata Ingoglia, *Process for protecting stony materials, marble, tiles and cement from atmospheric agents and pollutants*], aplicarea compozиtiilor de fluoropolimer amorf în piatră pentru a proteja piatra de efectele dăunătoare ale apei și poluării US20030211332 [William Tuminello, Robert Wheland, *Method for protection of stone with substantially amorphous fluoropolymers*]

Consolidantii anorganici au marele avantaj al compatibilitatii cu materialele constitutive ale lucrării de artă. Metoda a fost inițial bazată pe dispersia de var stins în alcooli alifatici cu catenă scurtă (particule de hidroxid de calciu micronic) și a fost ulterior îmbunătățită prin reducerea dimensiunii medii a particulelor de consolidare la scara submicrometrică pentru a se obține o penetrare mai profundă a dispersiei, o mai bună stabilitate și pentru a evita formarea de pelicule albe pe suprafața tratată. Mărimea medie a particulelor de consolidare este critică pentru aplicarea lor pe materiale poroase, în special atunci când matricea prezintă porozitate mică: în ultimii ani, aceste particule micronice și submicronice de hidroxid de calciu au fost utilizate cu succes

pentru consolidarea picturilor murale , unde porozitatea relativ înaltă a mortarului a permis penetrarea particulelor mari.

Numeroase investigatii au vizat îmbunătățirea strategiilor pe bază de compusi organici prin adăugarea de nanoparticule anorganice [Esposito Corcione, C.; Manno, R.; Frigione, M. Sunlight curable boehmite/siloxane-modified mathacrylic nano composites: An innovative solution for the protection of carbonate stone. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *97*, 222–232. / Esposito Corcione, C.; Manno, R.; Frigione, M. Novel hydrophobic free solvent UV-cured hybrid organic-inorganic mathacrylic-based coatings for porous stones. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 803–812.] [Kapridaki, C.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-clearing properties for marble protection. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 400–410.] [Graziani, G.; Sassoni, E.; Franzoni, E.; Scherer, G.W. Hydroxyapatite coatings for marble protection: Optimization of calcite covering and acid resistance. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *368*, 241–257. / Manodius, P.N.; Karapanagiotis, I. Modification of the wettability of polymer surfaces using nanoparticles. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 331–338. / Munafò, P.; Goffredo, G.B.; Quagliarini, E. TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *84*, 201–218.] pentru cresterea hidrofobicitatii sau asigurand suprafetelor proprietati de autocuratare [Kapridaki, C.; Maravelaki-Kalaitzaki, P. TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-clearing properties for marble protection. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 400–410.] [Munafò, P.; Goffredo, G.B.; Quagliarini, E. TiO₂-based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *84*, 201–218./. Quagliarini, E.; Bondioli, F.; Goffredo, G.B.; Licciulli, A.; Munafò, P. Self-cleaning materials on architectural heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO₂ coatings on stone surfaces. *J. Cult. Heritage* **2013**, *14*, 1–7./ Colangiuli, D.; Calia, A.; Bianco, N. Novel multifunctional coatings with photocatalytic and hydrophobic properties for the preservation of stone building heritage. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *93*, 189–196.]

Descriere pe larg a inventiei

Materiale precursoare

MgO – materialele nanostructurate semiconductoare constituie un instrument eficient pentru controlul dezagregarilor biologice deoarece prezintă avantaje mari (raportul dintre suprafață și volum mare și dimensiunea redusă a particulelor). Dintre aceste nanomateriale, dioxidul de titan a atras o atenție deosebită în dezvoltarea acoperirilor antibacteriene și antifungice [*La Russa, M.F.; Macchia, A.; Ruffolo, S.A.; De Leo, F.; Barberio, M.; Barone, P.; Crisci, G.M.; Urzi, C. Testing the Antibacterial Activity of Doped TiO₂ for Preventing Biodegradation of Cultural Heritage Building Materials. Int. Biodeter. Biodegr.* **2014**, 96, 87-96, DOI: 10.1016/j.ibiod.2014.10.002/ Munafo, P.; Goffredo, G.B.; Quagliriani, E. TiO₂-Based Nanocoatings for Preserving Architectural Stone Surfaces: an Overview. *Constr. Build. Mater.* **2015**, 84, 201-218, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.083]. Dezavantajul principal al acestui material este însă prezenta luminii pentru a fi performante, ceea ce restrânge domeniul aplicativ al acestora. [*Morlando, A.; Cardillo, D.; Devers, T.; Konstantinov, K. Titanium Doped Tin Dioxide as Potential UV Filter with Low Photocatalytic Activity for Sunscreen Products. Mater. Lett.* **2016**, 171, 289-292. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.02.094]

Oxidul de magneziu prezintă un interes deosebit pentru că, pe lângă faptul că este un material ieftin și ecologic (bio-safe and bio-compatibil), prezintă activitate antimicrobiană și în absența luminii, datorită activității chimice ridicate pe suprafață [*Salehifar, N.; Zarghami, Z.; Ramezani, M. A Facile, Novel and Low-Temperature Synthesis of MgO Nanorods Via Thermal Decomposition using New Starting Reagent and its Photocatalytic Activity Evaluation. Mater. Lett.* **2016**, 167, 226-229. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.01.015/ Zhang, W.; Tay, H.L.; Lim, S.S.; Wang, Y.; Zhong, Z.; Xu, R. Supported Cobalt Oxide on MgO: Highly Efficient Catalysts for Degradation of Organic Dyes in Dilute Solutions. *Appl. Catal. B.* **2010**, 65, 93-99] În plus, nanoparticulele de MgO dopate cu oxizi sau metale pot constitui un photocatalizator excelent pentru degradarea poluanților organici datorită fotosensibilității lor ridicate.

Poliacrilatul de sodiu modificat hidrofobic. Poliacrilatii de sodiu modificați hidrofobic ((NaPACns) sunt compuși macromoleculari amfifilici, având o structură hidrofilă pe care sunt grefate grupările hidrofobe. Aceasta conduce la obținerea de materiale unice, care

sunt utile într-o varietate mare de aplicații. Proprietatile specifice ale NaPACn sunt determinate de interacțiunile electrostatice (repulsingere și atracție) și interacțiunii hidrofobe. Prin urmare, grupurile nepolare îndepărtează moleculele de apă și au tendința să se adune în stratul de suprafață al soluției apoase, în timp ce lanțul hidrofilic interacționează cu apă [F. Petit-Agnely, I. Iliopoulos, R. Zana, *Hydrophobically modified sodium polyacrylates in aqueous solutions: Association mechanism and characterization of the aggregates by fluorescence probing*, Langmuir 16 (2000) 9921-9927./ Yu.A. Shashkina, Yu.D. Zaroslov, V.A. Smirnov, O.E. Philippova, A.R. Khokhlov, T.A. Pryakhina, N.A. Churochkina, *Hydrophobic aggregation in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide in the vicinity of overlap concentration*, Polymer 44 (2003) 2289-2293].

În funcție de concentrație, lanțurile hidrofobe tind să se auto-asocieze prin atracții hidrofobe intramoleculare (la concentrație scăzută) și intermoleculare (la concentrații ridicate) și formează microdomenii hidrofobe. Studiul acestor materiale este justificat de diversele domenii în care sunt utilizate. NaPACn au proprietăți speciale, cum ar fi creșterea spectaculoasă a vâscozității și elasticității, ceea ce duce la gelifiere [L. Aricov, A. Băran, E.L. Simion, I.C. Gîfu, D.F. Anghel, V. Jerca, M. Vuluga, *New insights into the self-assembling of some hydrophobically modified polyacrylates in aqueous solution*, Colloid Polym. Sci., 294 (2016) 667–679./L. Aricov, H. Petkova, D. Arabadzhieva, A. Iovescu, E. Mileva, K. Khristov, G. Stîngă, C.F. Mihăilescu, D.F. Anghel, R. Todorov, *Aqueous solutions of associative poly(acrylates): Bulk and interfacial properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 505 (2016) 138–149]. NaPACn prezintă proprietăți de găzduire a compușilor hidrofobi în absența sau prezența surfactanților [L. Aricov, A. Băran, G. Stîngă, E.L. Simion, I.C. Gîfu, D.F. Anghel, V. Rădițoiu, *Formation and hosting properties of polyacrylate-surfactant complexes*, Colloid Polym. Sci., 295 (2017) 1017–1038]. De asemenea, pot fi utilizati în domeniul spumelor viscoelastice [L. Aricov, A. Băran, G. Stîngă, E.L. Simion, I.C. Gîfu, D.F. Anghel, V. Rădițoiu, *Formation and hosting properties of polyacrylate-surfactant complexes*, Colloid Polym. Sci., 295 (2017) 1017–1038], pentru a construi filme protectoare cu proprietăți de izolare a apei [I.C. Gîfu, M.E. Maxim, A. Iovescu, E.L. Simion, L. Aricov, M. Anastasescu, C. Munteanu, D.F. Anghel, *Surface*

hydrophobization by electrostatic deposition of hydrophobically modified poly(acrylates) and their complexes with surfactants, Appl. Surface Sci., 371 (2016) 519–529], ca acoperiri hidrofobe pe termen lung [I.C. Gîfu, M.E. Maxim, A. Iovescu, L. Aricov, E.L. Simion, A.R. Leonties, M. Anastasescu, C. Munteanu, D.F. Anghel, Natural aging of multilayer films containing hydrophobically modified poly(acrylate)s or their complexes with surfactants, Appl. Surface Sci., 412 (2017) 489–496] și în acoperiri de suprafață antimicrobiene [I.C. Gîfu, M.E. Maxim, L.O. Cîntea, M. Popa, L. Aricov, A.R. Leontieș M. Anastasescu D.F. Anghel, R. Ianchis, C.M. Ninciuleanu, E. Alexandrescu, S.G. Burlacu, C. Nistor, C. Petcu, Antimicrobial activities of hydrophobically modified poly(acrylate) films and their complexes with different chain length cationic surfactants, Coatings 9-4 (2019) 244].

Descrierea detaliată a modului de preparare a celor două componente principale ale nano componzitului, nanoparticulele de MgO și NaPACn, este prezentată în partea de exemple.

Mentionam aici câteva proprietăți ale MgO obținut prin metoda sol-gel. Pulberea de MgO de culoare albă este constituită din periclaz, identificat prin analiza de difracție cu raze X (XRD ICD file no. 01-071-1176 având parametrii celulare $a=b=c=4.2172(7)\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), prezintă o suprafață specifică de $72.2 \text{ m}^2/\text{g}$ și o dimensiune medie a porilor de 33.1 nm (determinate prin metoda BET) și prezintând forme aciculare (SEM) și are o bandă interzisă de 4.7 eV .

NaPAC₁₆ – sarea de sodiu a acidului poliacrilic modificată hidrofob cu hexildecil amina (amina grasa cu structură liniară) printr-o reacție de amidare folosind ca precursor acidul poliacrilic (PAA, $M = 150 \text{ kDa}$, Wako Chemicals). Modificarea PAA a fost făcută prin reacționarea aminei cu grupările carboxil ale precursorului în prezentă de **DCC**, N,N'-diciclohexilcarbodiimida (Sigma Aldrich, puritate 99 %) folosind 1-metil-2-pirolidona (Sigma Aldrich, puritate 99 %) ca solvent la temperatură de 60° C . Recuperarea polimerului sintetizat a fost făcută prin neutralizarea și precipitarea acestuia în 40 % soluție apoasă de hidroxid de sodiu (NaOH, Chimopar p. a.). Ulterior, polimerul modificat hidrofob a fost purificat prin dializa și recuperat prin liofilizare. Gradul teoretic de grefare a fost de 3 % (moli). Toti precursorii utilizati pentru sinteza

polimerului **NaPAC₁₆** au fost folositi in starea in care au fost achizitionati, fară a fi purificati.

Pentru a dovedi performantele nanocompozitului obținut pentru protejarea elementelor arhitecturale litice au fost facute urmatoarele determinari și teste: 1. Determinarea unghiului de contact pentru a demonstra hidrofobicitatea peliculei, 2. Activitatea microbiană, 3. Capilaritatea , 4. Teste colorimetriche și 5. Activitatea photocatalitică.

1. Determinarea unghiului de contact

A fost utilizat Drop Shape Analysis System modelul DSA1 (FM40 Easy Drop) de la KRÜSS GMbH pentru măsurarea unghiului de contact al apei deionizate. S-a folosit un ac din otel inoxidabil cu un diametru exterior de 0.5 mm. Volumul picaturii de apa a fost de 3 µL. Toate măsurările au fost efectuate în regim static la temperatura camerei. Unghiul de contact s-a determinat geometric prin trasarea unei tangente din punctul de contact pana la interfata lichid-vapori in profilul picaturii.

Rezultatele sunt prezentate in tabelul 1 in cazul depunerii unui strat de film nanocompozit pe suport de sticla. Astfel, pentru materialul compozit depus pe sticla, obtinut din dispersia nanoparticulelor de MgO (0.5%) in solutia de NaPAC16 (0.1%) se observa o crestere semnificativa a valorilor unghiului de contact – o valoare medie de 96,41° - ceea ce demonstreaza intrarea in domeniul de hidrofobicitate. Comparativ sunt prezentate rezultate obtinute in aceleasi conditii de procesare si aceleasi a unor pelicule compozite pe baza de TiO₂. In acest ultim caz valoarea medie obtinuta a fost de 78.50°, valoare ce situeaza materialul spre limita de jos a hidrofobiei.

Tabel1. Valori ale unghiului de contact pentru filme polimerice si compozite (0.5% concentratie nanoparticule) depuse pe sticla.

Proba	C. A. (°)	C. A. mediu (°)
Sticla/5 NaPAC16	66.39 65.09 64.66	65.38
Sticla/1 PMH + TiO ₂ NPs (0. 5 %)	80.89 78.20 76.41	78.50
Sticla/1 PMH + MgO NPs (0. 5 %)	99.74 89.25 102.21 94.42	96.41

2. Activitatea antimicrobiană a fost analizată prin metoda difuzimetrică în agar.

Pe mediu Mueller-Hinton (pentru tulpinile bacteriene) și Sabouraud (pentru fungi) s-au turnat în placi Petri să se insamănțeze în panza microorganismele de testat (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*), utilizând inocul o suspensie bacteriana de densitate $1-3 \times 10^8$ UFC/mL și fungica de $1-5 \times 10^6$ UFC/mL. Ulterior, $10 \mu\text{L}$ din fiecare compus, menținut în baia de ultrasonare timp de 1 ora înainte de testare, a fost adăugat sub forma de spot. Placile Petri au fost incubate timp de 18-24 ore la 37°C pentru tulpinile bacteriene, și la 28°C , 72 ore pentru fungi. Citirea rezultatelor s-a realizat prin măsurarea cu ajutorul riglei gradate a zonei de inhibiție a dezvoltării microbiene pe două axe perpendiculare. [James HJ and Ferraro MJ. *Antimicrobial Susceptibility Testing: A Review of General Principles and Contemporary Practices*. Clin Infect Dis. 49 (11): 1749-1755, 2009./Araniciu C., Marușescu L., Oniga S., Oniga O., Chifiriuc M.C., Palage M., 2014, *Evaluation of the antimicrobial and anti-biofilm activity of some 4,2 and 5,2 bisthiazoles derivatives*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 9, No. 1, p. 123 – 131/Siti Hajar Othman, Nurul Raudhah Abd Salam, Norhazlizam Zainal, Roseliza Kadir Basha, Rosnita A. Talib, 2014, *Antimicrobial Activity of TiO₂ Nanoparticle-Coated Film for Potential Food Packaging Applications*, International Journal of Photoenergy]

Din datele experimentale rezultă că pelcula nanocompozită investigată prezintă o activitate microbiană împotriva *Stafilococcus aureus*, *Candida albicans*, și *Aspergillus niger*. Activitatea a fost analizată în condiții diverse de mediu (lumina și întuneric), concentrație de nonoparticule (0,01 -1%), în forma de pulbere sau suspensie. S-a constatat că activitatea antimicrobiană este direct proporțională cu continutul în MgO. Din condițiile impuse însă (culoarea și aspectul initial nu trebuie să varieze) a fost identificată o concentrație optimă de MgO -5%.

3. Capilaritatea (penetrarea apei: acțiunea capilaritatii)

Testul de capilaritate s-a efectuat după procedura adaptată după Teutonico [Teutonico, J.M., *A laboratory manual for architectural conservators*. Vol. 168. 1988: ICCROM Rome]. Se asează epruveta referintă într-un vas Petri. Se adaugă apă la înălțimea de 1 cm de la baza caramizii. Se masoară înălțimea (H) în fiecare minut timp

de 5 minute, la fiecare 5 minute timp de 25 de minute si apoi la fiecare 30 de minute. Se inregistrează rezultatele.

Epruveta de referinta s-a obtinut in laborator dintr-un amestec format gips, var, nisip, apa, formate intr-o matriță de silicon cu dimensiuni 1x1x7 cm. Tratarea lor s-a efectuat după uscare in etuva, iar aplicarea consolidantilor s-a efectuat prin pensulare

Rezultatele prezentate in tabelul 2. Dupa cum se poate observa, aplicarea unei pelicule compozite pe suprafata epruvetelor determină o creștere de 10%. Spre comparație, in tabel sunt prezentate și valorile capilarității obținute in cazul stratului protector pe baza de TiO_2 .

Tabelul 2. Variatia capilaritatii apei in functie de stratul protector aplicat

Timp	Inaltime apa	Timp	Inaltime apa	Timp	Inaltime apa
min	cm	min	cm	min	cm
Martor		Epruveta cu 0,1% NaPAC16, 0,5 % MgO (pensulare)		Epruveta cu 0,1% NaPAC16, 0,5 % TiO_2 (pensulare)	
1	2,23	1	2	1	2,1
2	2,8	2	2,6	2	2,8
3	3,6	3	3,1	3	3,2
4	3,6	4	3,5	4	3,6
5	3,8	5	3,9	5	4
10	5,3	10	5,3	10	5,4
15	6,4	15	6,2	15	6,4
Dupa 16 minute caramida a absorbit complet apa		Dupa 17:25 minute caramida a absorbit complet apa		Dupa 17:10 minute caramida a absorbit complet apa	

4. Teste colorimetrice

Parametrii cromatici pentru caramizile tratate au fost inregistrate cu un colorimetru Konica Minolta CR-410. S-au efectuat 3 determinări atât pentru referinta, cât și pentru probele tratate și s-a facut media acestora. Diferențele totale de culoare s-au calculate conform ecuațiilor:

$$\Delta L_{final} = |L_x \text{ piatra tratata} - L_x \text{ martor}|$$

$$\Delta a_{final} = |a_x \text{ piatra tratata} - a_x \text{ martor}|$$

$$\Delta b_{final} = |b_x \text{ piatra tratata} - b_x \text{ martor}|$$

unde: ΔL este diferența de luminozitate, Δa este deviația cromatică a coordonatelor a (culoare roșie și verde) și Δb este deviația cromatică a coordonatelor b (galben și albastru).

ΔE – variația de culoare și stabilitatea

$$\Delta E = [(\Delta L_{final})^2 + (\Delta a_{final})^2 + (\Delta b_{final})^2]^{1/2}$$

ΔE evalueaza schimbarea totala a culorii. O variație mica a acestui parametru, cuprinsa intre 0 si 0,2 nu indica o schimbare vizibila. Intre 0,2 si 2 se inregistreaza o diferența minora de culoare. Valori mai mari de 2 indica schimbari de culoare vizibile. La valori peste 6 culoarea este grav afectata sau chiar diferita.

In cazul caramizilor arse (rosii) atunci cand proba este imersata timp de 15 minute in dispersia de MgO(0.5%)+NaPAC16 (0.1%), dupa uscare valorile ΔE au media 0,18 ceea ce demonstreaza neobservarea vizuala a schimbarii de culoare. Comparativ, in cazul in care se foloseste TiO₂, in conditii similare, valoareaa ΔE este 0,39.

Atunci cand testul de culoare se face pe o epruveta (un amestec format gips, var, nisip, apa, formate intr-o matrita de silicon cu dimensiuni 1x1x7 cm) valorile ΔE au fost cuprinse intre 0,77 si 1,24. In acest caz pelicula compozita a fost obtinuta prin pensulare (trei straturi). Diferentele pot fi explicate prin aplicarea neuniforma a peliculei protectoare, procedeul fiind manual.

5. Testul photocatalitic

Activitatea photocatalitică a materialelor a fost testată prin măsurarea gradului de degradare a metiloranjului în prezența radiației din domeniul UV (lungimea de undă 254nm).

Procedeul experimentului de degradare a fost următorul: în minireactoare de sticlă de cuarț s-au adăugată 10 mL soluție metiloranj (MO) 1×10^{-5} M în care a fost imersat filmul. S-a agitat inițial în întuneric 30 de minute în vederea atingerii echilibrului de adsorbție-desorbție, apoi sistemul a fost iradiat. Experimentul photocatalitic s-a realizat la temperatura camerei, timp de 60, 180, 300 min în UV (254 nm). Au fost colectate cantități de 2,5 mL de soluție de MO, la intervale fixe de timp pentru determinarea eficienței fotodegradării.

Activitatea photocatalizatorilor a fost evaluată prin determinarea eficienței de fotodegradare a colorantului. Pentru calculul eficiențelor de fotodegradare s-a stabilit maximul de absorbție pentru colorant prin trasarea spectrului de absorbție pe domeniul 190-900 nm. Pentru determinarea eficienței proceselor photocatalitice ale MO s-a ținut cont de maximul de absorbție de la 464 nm.

Absorbanța (A) soluției iradiate a fost măsurată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-Vis. Activitatea photocatalitică poate fi evaluată cantitativ prin determinarea ratei de decolorare a colorantului calculată după următoarea ecuație:

$$D\% = \{(A_0 - A_t)/A_0\} \times 100 (\%);$$

unde D reprezintă rata de decolorare, A_0 reprezintă absorbanță inițială (după agitare timp de 30 minute la întuneric) și A_t absorbanță la timpul t.

Testele au fost realizate pe pelicule nanocomposite pe baza de MgO. Pe suport de sticla au fost depuse un numar de 5 straturi prin metoda imersiei strat peste strat (layer by layer). Dupa fiecare imersare si extractie, cu viteza controlata, proba a fost pastrata in aer timp de mai multe ore, la temperatura ambientala.

Din tabelul 5 se observa eficiența materialului compozit analizat in degradarea metiloranjului. Practic, dupa 5 ore MO este descompus in proportie de 50%.

Comparativ, nanoparticulele de TiO₂ din pelicula compozita prezinta un randament de trei ori mai mic in descompunerea MO.

Tabel 3. Rezultatele evaluarii fotocatalitice pe filme nanocompozite pe baza de MgO

Proba	Eficienta degradarii metiloranjului.		
	1 h	3 h	5 h
Sticla/1 PMH	0.001 %	0 %	1 %
Sticla/5 straturi (NaPAC16 + TiO ₂) (0. 5 %)	3.9 %	13.62 %	17.10 %
Sticla/5 straturi (NaPAC16 + MgO) (0. 5 %)	18.86 %	36.9 %	49.13 %

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- utilizarea nanoparticulelor de oxid de magneziu prezinta un interes deosebit pentru ca, pe langa faptul ca este un material ieftin si ecologic (bio-safe and bio-compatibil), prezinta *activitate antimicrobiana si in absenta luminii*, datorita activitatii chimice ridicate pe suprafata;
- nanoparticulele de MgO pot constitui un fotocatalizator excelent pentru degradarea poluanților organici;
- compatibilitatea ridicata a MgO cu materiale litice;
- prin metodele de preparare relativ simple ale nanoparticulele de MgO acestea pot fi controlate atat din punct de vedere morfologic cat si al distributiei granulometrice.
- pelicula pe baza de poliacrilat de Na prezinta proprietati hidrofobe si este biodegradabila. Prezenta nanoparticulelor determina cresterea hidrofobicitatii;
- posibilitatea aplicării peliculelor/filmelor subțiri prin metode simple (imersare, pensulare, pulverizare) pe diferite suporturi (formă, mărime, componiție, structura) cu posibilitatea de control a grosimii straturilor aplicate prin depunerি multistrat; grosimea stratului mai poate fi controlată și prin parametrii ușor de evaluat (vascozitate, viteza de extragere din soluție în cazul imersiei);
- filmele subțiri pot fi aplicate pe orice fel de suprafață (amorfă sau cristalină, poroasă sau compactă) soluția precursoare având un grad mare de umectare;
- posibilitatea interconectării unor materiale.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Depunerea filmelor compozite pe bază de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) dispersate în soluție apoasă de polimer modificat hidrofob

Precursorii utilizati

MgO nanoparticule

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se dizolva în etanol, raportul molar etanol/azotat de magneziu fiind 85. Solutia se menține la 25°C timp de 1 h. Se precipita pulberea oxidica cu o solutie amoniacala, $\text{pH} = 10$. Aceasta se filtreaza, se spala cu apa distilata, se usuca si apoi, conform rezultatelor analizei termice se calcineaza la 450°C cu un palier de 1 h si o viteza de încalzire de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

NaPAC₁₆ – sarea de sodiu a acidului poliacrilic modificata hidrofob cu hexildecil amina (amina grasa cu structura liniara) printr-o reactie de amidare folosind ca precursor acidul poliacrilic (PAA, $M = 150$ kDa, Wako Chemicals). Modificarea PAA a fost facuta prin reactionarea aminei cu grupurile carboxil ale precursorului in prezenta de DCC, N,N'-diciclohexilcarbodiimida (Sigma Aldrich, puritate 99 %) folosind 1-metil-2-pirolidona (Sigma Aldrich, puritate 99 %) ca solvent la temperatura de 60° C . Recuperarea polimerului sintetizat a fost facuta prin neutralizarea si precipitarea acestuia in 40 % solutie apoasa de hidroxid de sodiu (NaOH , Chimopar p. a.). Ulterior, polimerul modificat hidrofob a fost purificat prin dializa si recuperat prin liofilizare. Gradul teoretic de grefare a fost de 3 % (moli). Toti precursorii utilizati pentru sinteza polimerului **NaPAC₁₆** au fost folositi in starea in care au fost achizitionati, fara a fi purificati.

Solutia polimerica de **(PEI) polietilenimina** (Sigma Aldrich, $M = 75$ kDa, concentratie 50 % in apa) a fost utilizata pentru activarea suprafetei substraturilor de sticla.

Solutia de polimer cationic **PDADMAC**, clorura de dialildimetilamoniu (Sigma Aldrich, $M = 100 \dots 200$ kDa, concentratie 20 % in apa) a fost utilizata la depunerea de straturi contraion la care sa adere straturile compozite alcatuite din polimer modificat hidrofob **NaPAC₁₆** si pulbere de MgO.

Substraturi utilizate:

Pentru depunerea acoperirilor protectoare s-a folosit ca substrat lamele de sticla de microscop.

Prepararea soluțiilor pentru depunere pe substrat sticla

Prepararea solutiei de NaPAC₁₆ in concentratie 0.1 % in apa ultra-pura s-a realizat in conditii de agitare magnetica la temperatura camerei timp de 24 h pentru atingerea echilibrului reactiei.

Prepararea suspensiei de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) in solutia polimerica de 0.1 % NaPAC₁₆

MgO macinat s-a dispersat in solutia polimerica 0.1% sub agitare magnetica continua.

Pregătirea substraturilor de sticla pentru depunere

Pentru curatarea suprafetelor inaintea procedeului de depunere, lamelele de sticla au fost spălate cu detergent apoi imersate in amestec de apa oxigenata H₂O₂ si H₂SO₄ (amestec piranha).

Succesiune depunerii electrostatice prin metoda de imersie strat peste strat (layer-by-layer)

Depunerea straturilor pe sticla prin metoda strat peste strat s-a realizat in urmatoarea succesiune:

Sticla 1. Imersare in PEI (concentratie 5*10⁻² M) timp de 20 min.

2 Spalare cu apa ultrapura 1 min (pentru eliminarea excesului de PEI)

3 Imersare in dispersia apoasa (Polimer - NaPAC₁₆) (0.1 % + MgO 0.5 %)

4. Spalare cu apa ultrapura 1 min (pentru eliminarea excesului de dispersie apoasa)

5. Imersie in solutia PDADMAC (10⁻² M) timp de 5 min

6 Spalare cu apa ultrapura 1 min (pentru eliminarea excesului de PDADMAC)

Viteza de extractie a sticlei din solutii a fost de 0,8 cm/min

Etapele 3-6 au fost repeatate in functie de numarul de straturi propus

Exemplul 2. Succesiunea etapelor la fel ca mai sus mai putin faza depunerii pe caramida rosie (prin imersie)

Pregătirea substraturilor de caramida arsa pentru depunere

- Preparare prin slefuire la dimensiunea 1,5x1x0.5 cm)

- Curatare cu aer comprimat

Prepararea suspensiei de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) in solutia polimerica de 0.1 % NaPAC₁₆

MgO macinat s-a dispersat in solutia polimerica 0.1% sub agitare magnetica continua.

Depunere

1. Esantionul de caramida arsa este imersat in suspensia 0.5% MgO in solutie apoasa de NaPAC16 0.1 % timp de 15 minute.
2. Se lasa in aer timp de minim 24 ore pentru uscare

Etapele 1-2 au fost repetate in functie de numarul de straturi propuse

Exemplul 3. Depunere pe epruvete standard

Pregatirea substraturilor

Epruvetele standard s-au obtinut in laborator dintr-un amestec format gips, var, nisip, apa, formate intr-o matrita de silicon cu dimensiuni 1x1x7 cm.

Depunerea acoperirilor protectoare

1. Epruvetele au fost uscate in etuva inainte de aplicarea suspensiei de 0.5 % nanoparticule de MgO in solutie apoasa de NaPAC16. (la temperatura de 60C timp de 2h)
2. Epruvetele au fost acoperite pe toate fetele, depunerea realizandu-se prin pensulare .
3. Uscare in aer dupa fiecare aplicare..

Etapele 2-3 au fost repetate in functie de numarul de straturi propuse

Revendicări

1. Procedeu de obtinere a peliculelor nanocomposite pe baza de nanoparticule oxidice si polimeri in solutie apoasa - pentru protectia suprafetelor componentelor arhitecturale netede, cu rugozitate scazuta gen sticla, faianta, gresie sau alte materiale de constructie slefuite caracterizat prin aceea că se prepară o suspensie de nanoparticule de MgO 0,5% intr-o solutie de NaPAC16- Poliacrilatul de sodiu modificat hidrofobic 0,1% care se aplica prin pulverizare, imersare sau pensulare ,sub forma multistrat, pe suprafata ce urmeaza a fi protejata impotriva factorilor de mediu si poluantri oferind hidrofobicitate cu valori ale unghiului de contact cuprinse in domeniu 94-102⁰ si activitate microbiana impotriva *Stafilococcus aureus*, *Candida albicans*, si *Aspergillus niger*, o diminuare a absorbtiei apei prin capilaritate cu 10% nemodificarea culorii si aspectului caracterizat prin aceea ca valori ale indicelui de variatie a culorii si stabilitatii ΔE se situeaza in domeniu 0,18 -1,24 si prezinta activitate photocatalitica cu un randament de degradare a metiloranjului de 50% dupa 5 h.