



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2021** BOPI nr. **8/2021**

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

(73) Titular:

- **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 BISTRIȚA 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- PIERO BAGLIONI ȘI COLAB., "NANOTECHNOLOGIES IN THE CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE", SPRINGER, 2015; PIERO BAGLIONI ȘI COLAB., "COLOID AND MATERIALS SCIENCE FOR THE CONSERVATION OF CULTURAL HERITAGE: CLEANING, CONSOLIDATION AND DEACIDIFICATION", LANGMUIR, 2013; AMIR ERSHAD-LANGROUDI ȘI COLAB., "APPLICATION OF POLYMER COATINGS AND NANOPARTICLES IN CONSOLIDATION AND HYDROPHOBIC TREATMENT OF STONE MONUMENTS", IRANIAN POLYMER JOURNAL, VOL. 28, PP. 1-19, 2019**

(54)

PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR PELICULE NANOCOMPOZITE DESTINATE PROTEJĂRII COMPONENTELOR ARHITECTURALE LITICE ALE PATRIMONIULUI CULTURAL

Examinator: ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor pelicule nanocompozite dintr-un
amestec de nanoparticule oxidice și polimeri în soluție apoasă, cu utilizare în protejarea
3 componentelor arhitecturale ale patrimoniului cultural.

5 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
7 include multe articole privind investigarea mecanismelor lor de acțiune.

9 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, rezistență, durabilă, transparentă, ușor de aplicat, netoxică și deta-
11 șabilă. Mai mult, acoperirea protectoare trebuie să garanteze un nivel ridicat de hidrofobi-
citate, având în vedere că umiditatea și apa de ploaie reprezintă principalele cauze ale
13 mecanismelor de degradare. Totodată acoperirea trebuie să permită transpirația pietrei
pentru a evita ca apa deja prezentă în substrat să poată determina o degradare ulterioară.
15 **[CV. Horie, Materials for Conservation: Organic Consolidants, Adhesives and
Coatings, Routledge, 2010].**

17 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
19 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
21 adverse nedorite dezvoltate la îmbătrânire.

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

25 Pentru protejarea și conservarea monumentelor istorice au fost utilizați atât agenți
organici cât și anorganici, inclusiv polimeri sintetici. Tratamentele efectuate cu materiale
organice prezintă o durabilitate scăzută, schimbarea drastică a proprietăților structurale ale
27 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
29 mare cu componentele de piatră, dar, pe de altă parte, ele oferă, de obicei, o penetrare
insuficientă și, prin urmare, un efect de consolidare slab. **[M. Licchelli, M. Malagodi, M.
31 Weththimuni, C. Zanchi, “Anti-graffitinanocomposite materials for surface protection
of a very porous stone”, Appl. Phys. A. 116, (2014), 1525-1539].**

33 În ultimii 40 de ani au fost folosite cu precădere, pentru consolidarea structurilor din
piatră și a pereților pictați, materiale organice: s-au folosit polimeri sintetici acrilici și vinilici
35 drept consolidatori pentru fresce, precum și compuși organosiliconici. Se pot da, cu titlul de
exemplu, realizarea unui amestec format din politetrafluoretilenă sub formă de dispersie
37 apoasă, o emulsie sau o microemulsie de perfluoropolieteri aplicată pe suprafața materialelor
sau articolelor menționate, se arată în cererea de brevet **CA 2005749 A1** sau aplicarea
39 compozițiilor de fluoropolimer amorf în piatră pentru a proteja piatra de efectele dăunătoare
ale apei și poluării, așa cum se arată în cererea de brevet **US 20030211332**.

41 Consolidanții anorganici au marele avantaj al compatibilității cu materialele consti-
tutive ale lucrării de artă. Metoda a fost inițial bazată pe dispersia de var stins în alcooli ali-
43 fatici 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
45 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
47 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.	1
Numeroase investigații au vizat îmbunătățirea strategiilor pe bază de compuși organici prin adăugarea de nanoparticule anorganice [Esposito Corcione, C; Manno, R.; Frigione M., Sunlight curable boehmite/siloxane-modified methacrylic 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 methacrylic-based coatings for porous stones. Prog. Org. Coat. 2014, 77, 803-812]; [Kapridaki, C; Maravelaki-Kalaitzaki, P. TiO ₂ -SiO ₂ -PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning 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; Munafo, P.; Goffredo, G.B.; Quagliarini, E. TiO ₂ -based nanocoatings for preserving architectural stone surfaces: An overview. Constr. Build. Mater. 2015, 84, 201-218] pentru creșterea hidrofobicității sau asigurând suprafețelor proprietăți de autocurățare [Kapridaki, C; Maravelaki-Kalaitzaki, P. TiO ₂ -SiO ₂ -PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. Prog. Org. Coat. 2013, 76, 400-410]. [Munafo P.; Goffredo G.B.; Quagliarini E., TiO ₂ -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.; Munafo P. Self-cleaning materials on architectural heritage: Compatibility of photo-induced hydrophilicity of TiO ₂ 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].	3
	5
	7
	9
	11
	13
	15
	17
	19
	21
	23
	25
	27
	29
Piero Baglioni și colab. în “ Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage ”, Springer, 2015 fac o prezentare a materialelor și tehnologiilor utilizate pentru conservarea obiectelor de patrimoniu, precizând că adeseori pot fi preferate nanoparticulele solide dispersate într-un mediu apos sau de solvenți. Cu cât particulele sunt mai mici cu atât este favorizată penetrarea în matrici poroase precum picturi murale, lemn, etc.; o metodă cunoscută pentru deacidifierea hârtiei utilizează particule de oxid de magneziu de dimensiuni sub 1 μm. Un studiu anterior, Piero Baglioni și colab. - “ Colloid and materials science for the conservation of cultural heritage: cleaning, consolidation and deacidification ”, Langmuir, 2013, aduce în atenție cele mai recente contribuții ale științei materialelor și coloizilor în domeniul conservării patrimoniului, fiind avute în vedere utilizări ale unor dispersii de nanoparticule de hidroxizi ai metalelor alcalino-pământoase; concluziile studiului indică mai multe posibile scenarii care vor putea fi aplicate pentru protecția monumentelor de patrimoniu, iar sistemele nanocompozite hibride organic-anorganic fac parte dintre acestea. Articolul evidențiază importanța obținerii și utilizării particulelor de dimensiuni nano în procesul de conservare.	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
Articolul ” Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments ”, Iranian Polymer Journal vol. 28, pag. 1-19, 2019, autori Amir Ershad-Langroudi și colab., se referă la importanța realizării	45
	47

RO 134390 B1

1 consolidării și tratamentelor hidrofobe; articolul discută importanța utilizării compozițiilor pe
bază de oxizi anorganici și lianți polimerici rezultând nanocompozite hidrofobe; se arată
3 faptul că utilizarea nanoparticulelor anorganice în compozițiile de acoperire îmbunătățește
consolidarea, proprietățile de auto-curățare și antimicrobiene.

5 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asocierea materiilor prime cu
condițiile, parametrii de lucru și etapele de procedeu pentru obținerea unor pelicule
7 nanocompozite cu rol protector pentru componentele arhitecturale de patrimoniu.

9 Procedeu de obținere a peliculelor nanocompozite pe bază de nanoparticule oxidice
și polimeri în soluție apoasă pentru protecția suprafețelor componentelor arhitecturale
netede, de tip sticlă, faianță, gresie sau alte materiale de construcție șlefuite conform inven-
11 ției, constă în aceea că, se prepară o suspensie de nanoparticule de oxid de magneziu 0,5%
într-o soluție de poli-acrilat de sodiu modificat hidrofob 0,1% care se aplică multistrat prin
13 pulverizare, imersare sau pensulare pe suprafața care trebuie protejată, rezultând o peliculă
nanocompozită hidrofobă cu valori ale unghiului de contact variind în domeniul 94-102°, care
15 prezintă activitate antimicrobiană față de *Stafilococcus aureus*, *Candida albicans* și
Aspergillus niger, diminuarea absorbției apei prin capilaritate cu 10 %, stabilitate a culorii și
17 aspectului, indice de stabilitate variind în intervalul 0,18...1,24 și activitate fotocatalitică, cu
un randament de degradare a metiloranjului de 50% după 5 h.

19 *Materiale precursoare*

21 *MgO* - materialele nanostructurate semiconductoare constituie un instrument eficient
pentru controlul dezagregărilor biologice deoarece prezintă avantaje mari (raportul dintre
suprafață și volum mare și dimensiunea redusă a particulelor). Dintre aceste nanomateriale,
23 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
25 P.; Crisci G.M.; Urzi C., **Testing the Antibacterial Activity of Doped TiO₂ for Preventing
Biodeterioration of Cultural Heritage Building Materials. Int. Biodeter. Biodegr. 2014,**
27 **96, 87-96, DOI: 10.1016/j.ibiod.2014.10.002/Munafò P.; Goffredo, G.B.; Quagliriani, E.**
TiO₂-Based Nanocoatings for Preserving Architectural Stone Surfaces: an Overview.
29 **Constr Build. Mater 2015, 84, 201-218, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.02.083].**

Dezavantajul principal al acestui material este însă prezența luminii pentru a fi
31 performant, ceea ce restrânge domeniul aplicativ al acestora. [Mori an do, A.; Cardillo D.;
Devers T.; Konstantinov K., **Titanium Doped Tin Dioxide as Potential UV Filter with
33 Low Photocatalytic Activity for Sunscreen Products. Mater. Lett. 2016, 171, 289-292.**
DOI: 10.1016/j.matlet.2016.02.094].

35 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
37 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
39 Nanorods Via Thermal Decomposition using New Starting Reagent and its
Photocatalytic Activity Evaluation. Mater. Lett. 2016, 167, 226-229. DOI:**
41 **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: Highiy Efficient Catalysts for Degradation of Organic
43 Dyes în Dilute Solutions. Appl. Catal. B. 2010, 65, 93-99]. În plus, nanoparticulele de MgO
dopate cu oxizi sau metale pot constitui un fotocatalizator excelent pentru degradarea
45 poluanților organici datorită fotosensibilității lor ridicate.**

Poliacrilatul de sodiu modificat hidrofobic - poliacrilații de sodiu modificate hidrofobic (NaPACns) sunt compuși macromoleculari amfilfici, având o structură hidrofilă pe care sunt grefate grupările hidrofobe. Această structură conduce la obținerea de materiale unice, care sunt utile într-o varietate mare de aplicații. Proprietățile specifice ale NaPACn sunt determinate de interacțiunile electrostatice (respingere și atracție) și interacțiuni 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. Stingă, 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 utilizați în domeniul spumelor vâscoelastice [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, LO. Cinteza, M. Popa, L. Aricov, A.R. Leonties, M. Anastasescu, D.F. Anghel, R. Ianchis, CM. 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 nanocompozitului, nanoparticulele de MgO și NaPACn, este prezentată în partea de exemple.

RO 134390 B1

1 Menționam 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
3 raze X (XRD ICD file no. 01-071-1176 având parametrii celulari $a = b = c = 4,2172$ (7) Å,
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), prezintă o suprafață specifică de $72,2 \text{ m}^2/\text{g}$ și o dimensiune medie a porilor
5 de $33,1 \text{ nm}$ (determinate prin metoda BET) și prezentând forme aciculare (SEM) și are o
bandă interzisă de $4,7 \text{ eV}$.

7 NaPAC_{16} - sarea de sodiu a acidului poli-acrilic modificată hidrofob cu hexildecil amina
(amină grasă cu structură liniară) printr-o reacție de amidare folosind ca precursor acidul
9 poli-acrilic (PAA, $M = 150 \text{ kDa}$, Wako Chemicals). Modificarea PAA a fost făcută prin reacțio-
narea aminei cu grupările carboxil ale precursorului în prezență de DCC, N,N'-
11 diciclohexilcarbodiimida (Sigma Aldrich, puritate 99%) folosind 1-metil-2-pirolidona (Sigma
Aldrich, puritate 99%) ca solvent la temperatura de 60°C . Recuperarea polimerului sintetizat
13 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
15 dializă și recuperat prin liofilizare. Gradul teoretic de grefare a fost de 3% (moli). Toți
precursorii utilizați pentru sinteza polimerului NaPAC_{16} au fost folosiți în starea în care au fost
17 achiziționați, fără a fi purificați.

Pentru a dovedi performanțele nanocompozitului obținut pentru protejarea elemen-
19 telor arhitecturale litice au fost făcute următoarele determinări și teste: 1. Determinarea
unghiului de contact pentru a demonstra hidrofobicitatea peliculei; 2. Activitatea microbiană;
21 3. Capilaritatea; 4. Teste colorimetrice și 5; Activitatea fotocatalitică.

1. Determinarea unghiului de contact

23 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
25 din oțel inoxidabil cu un diametru exterior de $0,5 \text{ mm}$. Volumul picăturii de apă a fost de $3 \mu\text{L}$.
Toate măsurătorile au fost efectuate în regim static la temperatura camerei. Unghiul de
27 contact s-a determinat geometric prin trasarea unei tangente din punctul de contact până la
interfața lichid-vapori în profilul picăturii.

29 Rezultatele sunt prezentate în tabelul 1 în cazul depunerii unui strat de film nanocom-
pozit pe suport de sticlă. Astfel, pentru materialul compozit depus pe sticlă, obținut din dis-
31 persia nanoparticulelor de MgO (0,5%) în soluția de NaPAC_{16} (0,1%) se observă o creștere
semnificativă a valorilor unghiului de contact - o valoare medie de $96,41^\circ$ - ceea ce demons-
33 trează intrarea în domeniul de hidrofobicitate. Comparativ sunt prezentate rezultate obținute
în aceleași condiții de procesare și a unor pelicule compozite pe bază de TiO_2 . În acest ultim
35 caz valoarea medie obținută a fost de $78,50^\circ$, valoare ce situează materialul spre limita de
jos a hidrofobiei.

37
39 *Valori ale unghiului de contact pentru filme polimerice și compozite
(0,5% concentrație nanoparticule) depuse pe sticlă*

Tabelul 1

41 Proba	C. A. ($^\circ$)	C. A. mediul($^\circ$)
43 Sticla/5 NaPAC_{16}	66,39	65,38
	65,09	
	64,66	
45 Sticla/1 PMH + TiO_2 NPs (0,5%)	80,89	78,50
	78,20	
	76,41	
47 Sticla/1 PMH + MgO Nps 49 (0,5%)	99,74	96,41
	89,25	
	102,21	
	94,42	

2. *Activitatea antimicrobiană* a fost analizată prin metoda difuzimetrică în agar. 1

Pe mediu Mueller-Hinton (pentru tulpinile bacteriene) și Sabouraud (pentru fungi) s-au turnat în plăci Petri și s-au însămânțat în pânză microorganismele de testat (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans*, *Aspergillus niger*), utilizând inocul o suspensie bacteriană de densitate $1-3 \times 10^8$ UFC/mL și fungică de $1-5 \times 10^6$ UFC/mL Ulterior, 10 μ L din fiecare compus, menținut în baia de ultrasonare timp de 1 h înainte de testare, au fost adăugați sub formă de spot. Plăcile Petri au fost incubate timp de 18-24 h la 37°C pentru tulpinile bacteriene, și la 2-8°C, 72 h 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 H.J. and Ferraro M.J., **Antimicrobial Susceptibility Testing: A Review of General Principles and Contemporary Practices. Clin Infect Dis. 49, (11): 1749-1755, 2009;** Araniciu C., Maruțescu 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 bithiazoles 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 Potențial Food Packaging Applications, International Journal of Photoenergy**]. 3
5
7
9
11
13
15
17

Din datele experimentale rezultă că pelicula 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 nanoparticule (0,01-1%), în formă de pulbere sau suspensie. S-a constatat că activitatea antimicrobiană este direct proporțională cu conținutul în MgO. Din condițiile impuse însă (culoarea și aspectul inițial nu trebuie să varieze) a fost identificată o concentrație optimă de MgO - 5%. 19
21
23
25

3. *Capilaritatea (penetrarea apei: acțiunea capilarității)*

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 așează epruveta referință într-un vas Petri. Se adaugă apă la înălțimea de 1 cm de la baza cărămizii. Se măsoară înălțimea (H) la fiecare minut timp de 5 min, la fiecare 5 min timp de 25 min și apoi la fiecare 30 min. Se înregistrează rezultatele. 27
29
31

Epruveta de referință s-a obținut în laborator dintr-un amestec format gips, var, nisip, apă, formate într-o matriță de silicon cu dimensiuni 1x1x7 cm. Tratarea lor s-a efectuat după uscare în etuvă, iar aplicarea consolidanților s-a efectuat prin pensulare. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2. După cum se poate observa, aplicarea unei pelicule compozite pe suprafața epruvetelor determină o creștere de 10%. Spre comparație, în tabel sunt prezentate și valorile capilarității obținute în cazul stratului protector pe bază de TiO₂. 33
35
37

Variația capilarității apei în funcție de stratul protector aplicat 39

Tabelul 2

Timp	Înălțime apa	Timp	Înălțime apa	Timp	Înălțime apa
min	cm	min	cm	min	cm
Martor		Epruveta cu 0,1 % NaPAC 16, 0,5% MgO (pensulare)		Epruveta cu 0,1 % NaPAC 16, 0,5%TiO ₂ (pensulare)	
1	2,23	1	2	1	2,1
2	2,8	2	2,6	2	2,8

41
43
45

Tabelul 2 (continuare)

Timp	Înălțime apa	Timp	Înălțime apa	Timp	Înălțime apa
min	cm	min	cm	min	cm
Martor		Epruveta cu 0,1 % NaPAC 16, 0,5% MgO (pensulare)		Epruveta cu 0,1 % NaPAC 16, 0,5% TiO ₂ (pensulare)	
3	3,6	3	3,1	3	3,2
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
După 16 min cărămida a absorbit complet apa		După 17:25 min cărămida a absorbit complet apa		După 17:10 min cărămida a absorbit complet apa	

4. Teste colorimetrice

Parametrii cromatici pentru cărămizile tratate au fost înregistrate cu un colorimetru Konica Minolta CR-410. S-au efectuat 3 determinări atât pentru referință, cât și pentru probele tratate și s-a făcut media acestora. Diferențele totale de culoare s-au calculat conform ecuațiilor:

$$\Delta L_{\text{final}} = |Lx \text{ piatra tratată} - Lx \text{ martor}|$$

$$\Delta a_{\text{final}} = |ax \text{ piatra tratată} - ax \text{ martor}|$$

$$\Delta b_{\text{final}} = |bx \text{ piatra tratată} - bx \text{ martor}|$$

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 stabilitate

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

ΔE evaluează schimbarea totală a culorii. O variație mică a acestui parametru, cuprinsă între 0 și 0,2 nu indică o schimbare vizibilă. Între 0,2 și 2 se înregistrează o diferență minoră de culoare. Valori mai mari de 2 indică schimbări de culoare vizibile. La valori peste 6 culoarea este grav afectată sau chiar diferită.

În cazul cărămizilor arse (roșii) atunci când proba este imersată timp de 15 min în dispersia de MgO(0,5%) + NaPAC16 (0,1%), după uscare valorile ΔE au media 0,18 ceea ce demonstrează neobservarea vizuală a schimbării de culoare. Comparativ, în cazul în care se folosește TiO₂, în condiții similare, valoarea ΔE este 0,39.

Atunci când testul de culoare se face pe o epruvetă (un amestec format gips, var, nisip, apă, formate într-o matriță de silicon cu dimensiuni 1x1x7 cm) valorile ΔE au fost cuprinse între 0,77 și 1,24. În acest caz pelicula compozită a fost obținută prin pensulare (trei straturi). Diferențele pot fi explicate prin aplicarea neuniformă a peliculei protectoare, procedeul fiind manual.

5. Testul fotocatalitic

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

Procedeul experimentului de degradare a fost următorul: în minireactoare de sticlă de cuarț s-au adăugat 10 mL soluție metiloranj (MO) 1×10^{-5} M în care a fost imersat filmul. S-a agitat inițial la întuneric 30 min în vederea atingerii echilibrului de adsorbție-desorbție, apoi sistemul a fost iradiat. Experimentul fotocatalitic 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.

RO 134390 B1

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

Absorbanta (A) soluției iradiate a fost măsurată cu ajutorul unui spectrofotometru UV-Vis. Activitatea fotocatalitică 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 absorbanta inițială (după agitare timp de 30 min la întuneric) și A_t absorbanta la timpul t.

Testele au fost realizate pe pelicule nanocompozite pe baza de MgO. Pe suport de sticlă au fost depuse un număr de 5 straturi prin metoda imersiei strat peste strat (layer by layer). După fiecare imersare și extracție, cu viteza controlată, proba a fost păstrată în aer timp de mai multe ore, la temperatură ambientală.

Din tabelul 5 se observă eficiența materialului compozit analizat în degradarea metiloranjului. Practic, după 5 h MO este descompus în proporție de 50%.

Comparativ, nanoparticulele de TiO_2 din pelicula compozită prezintă un randament de trei ori mai mic în descompunerea MO.

Rezultatele evaluării fotocatalitice pe filme nanocompozite pe baza de MgO

Tabelul 3

Proba	Eficiența degradării 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 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;

- nanoparticulele de MgO pot constitui un fotocatalizator excelent pentru degradarea poluanților organici;

- compatibilitatea ridicată a MgO cu materiale litice;

- prin metodele de preparare relativ simple ale nanoparticulele de MgO acestea pot fi controlate atât din punct de vedere morfologic cât și al distribuției granulometrice.

- peliculă pe bază de poliacrilat de Na prezintă proprietăți hidrofobe și este biodegradabilă. Prezența nanoparticulelor determină creșterea hidrofobității;

- posibilitatea aplicării peliculelor/filmelor subțiri prin metode simple (imersare, pensulare, pulverizare) pe diferite suporturi (formă, mărime, compoziție, structură) cu posibilitatea de control a grosimii straturilor aplicate prin depuneri multistrat; grosimea stratului mai poate fi controlată și prin parametrii ușor de evaluat (vâscozitate, viteza de extragere din soluție în cazul imersiei);

RO 134390 B1

1 - filmele subțiri pot fi aplicate pe orice fel de suprafață (amorfă sau cristalină, poroasă sau compactă) soluția precursorare având un grad mare de umectare;

3 - posibilitatea interconectării unor materiale.

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

5 **Exemplul 1**

7 *Depunerea filmelor compozite pe bază de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) dispersate în soluție apoasă de polimer modificat hidrofob*

Precursorii utilizați

9 MgO nanoparticule

11 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O se dizolvă în etanol, raportul molar etanol/azotat de magneziu fiind 85. Soluția se menține la 25°C timp de 1 h. Se precipită pulberea oxidică cu o soluție amoniacală, pH = 10. Aceasta se filtrează, se spală cu apă distilată, se usucă și apoi, conform rezultatelor analizei termice se calcinează la 450°C cu un palier de 1 h și o viteză de încălzire de 1°C/min.

15 NaPAC₁₆ - sarea de sodiu a acidului poliacrilic modificată hidrofob cu hexildecil amina (amina grasă cu structura liniară) printr-o reacție de amidare folosind ca precursor acidul poliacrilic (PAA, M = 150 kDa, Wako Chemicals). Modificarea PAA a fost făcută prin reacționarea aminei cu grupările carboxil ale precursorului în prezență 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 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 dializă și recuperat prin liofilizare. Gradul teoretic de grefare a fost de 3% (moli). Toți precursorii utilizați pentru sinteza polimerului NaPAC₁₆ au fost folosiți în starea în care au fost achiziționați, fără a fi purificați. Soluția polimerică de (PEI) polietilenimină (Sigma Aldrich, M = 75 kDa, concentrație 50% în apă) a fost utilizată pentru activarea suprafeței substraturilor de sticlă. Soluția de polimer cationic PDADMAC, clorura de dialildimetilamoniu (Sigma Aldrich, M = 100...200 kDa, concentrație 20% în apă) a fost utilizată la depunerea de straturi contraion la care să adere straturile compozite alcătuite din polimer modificat hidrofob NaPAC₁₆ și pulbere de MgO.

31 *Substraturi utilizate*

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

Prepararea soluțiilor pentru depunere pe substrat sticlă

35 Prepararea soluției de NaPAC₁₆ în concentrație 0,1% în apă ultra-pură s-a realizat în condiții de agitare magnetică la temperatura camerei timp de 24 h pentru atingerea echilibrului reacției.

37 *Prepararea suspensiei de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) în soluția polimerică de 0,1% NaPAC₁₆*

41 MgO măcinat s-a dispersat în soluția polimerică 0,1% sub agitare magnetică continuă.

Pregătirea substraturilor de sticlă pentru depunere

43 Pentru curățarea suprafețelor înaintea procedurii de depunere, lamelele de sticlă au fost spălate cu detergent apoi imersate în amestec de apă oxigenată H₂O₂ și H₂SO₄ (amestec piranha).

45

RO 134390 B1

<i>Succesiune depuneri electrostatice prin metoda de imersie strat peste strat (layer-by-layer)</i>	1
Depunerea straturilor pe sticlă prin metoda strat peste strat s-a realizat în următoarea succesiune:	3
Sticla 1. Imersare în PEI (concentrație $5 \cdot 10^{-2}$ M) timp de 20 min.	5
2. Spălare cu apă ultrapură 1 min (pentru eliminarea excesului de PEI).	
3. Imersare în dispersia apoasă (Polimer - NaPAC ₁₆) (0,1% + MgO 0,5%).	7
4. Spălare cu apă ultrapură 1 min (pentru eliminarea excesului de dispersie apoasă.	9
5. Imersie în soluția PDADMAC (10^{-2} M) timp de 5 min.	
6. Spălare cu apă ultrapură 1 min (pentru eliminarea excesului de PDADMAC).	11
Viteza de extracție a sticlei din soluții a fost de 0,8 cm/min.	13
Etapetele 3-6 au fost repetate în funcție de numărul de straturi propus.	
Exemplul 2	15
<i>Succesiunea etapelor la fel ca mai sus mai puțin faza depunerii pe cărămidă roșie (prin imersie)</i>	17
<i>Pregătirea substraturilor de cărămidă arsă pentru depunere</i>	
- Preparare prin șlefuire la dimensiunea (1,5 x 1 x 0,5 cm).	19
- Curățare cu aer comprimat.	
Prepararea suspensiei de nanoparticule de oxid de magneziu (MgO) în soluția polimerică de 0,1% NaPAC ₁₆	21
MgO măcinat s-a dispersat în soluția polimerică 0,1% sub agitare magnetică continuă.	23
<i>Depunere</i>	25
1. Eșantionul de cărămidă arsă este imersat în suspensia 0,5% MgO în soluție apoasă de NaPAC ₁₆ 0,1% timp de 15 min.	27
2. Se lasă în aer timp de minimum 24 h pentru uscare.	
Etapetele 1-2 au fost repetate în funcție de numărul de straturi propuse.	29
Exemplul 3	
<i>Depunere pe epruvete standard</i>	31
<i>Pregătirea substraturilor</i>	
Epruvetele standard s-au obținut în laborator dintr-un amestec format gips, var, nisip, apă, formate într-o matriță de silicon cu dimensiuni 1 x 1 x 7 cm.	33
<i>Depunerea acoperirilor protectoare</i>	35
1. Epruvetele au fost uscate în etuvă înainte de aplicarea suspensiei de 0,5% nanoparticule de MgO în soluție apoasă de NaPAC ₁₆ (la temperatura de 60°C timp de 2 h).	37
2. Epruvetele au fost acoperite pe toate fețele, depunerea realizându-se prin pensulare.	39
3. Uscare în aer după fiecare aplicare.	
Etapetele 2-3 au fost repetate în funcție de numărul de straturi propuse.	41

1

Revendicare

3

Procedeu de obținere a peliculelor nanocompozite pe bază de nanoparticule oxidice și polimeri în soluție apoasă pentru protecția suprafețelor componentelor arhitecturale netede, cu rugozitate scăzută de tip sticlă, faianță, gresie sau alte materiale de construcție șlefuite, **caracterizat prin aceea că**, se prepară o suspensie de nanoparticule de MgO 0,5% într-o soluție de poliacrilat de sodiu modificat hidrofobic NaPAC₁₆ 0,1% care se aplică multistrat prin pulverizare, imersare sau pensulare pe suprafața ce urmează a fi protejată, rezultând o peliculă nanocompozită hidrofobă cu valori ale unghiului de contact variind în domeniul 94-102°, care prezintă activitate antimicrobiană față de *Stafilococcus aureus*, *Candida albicans* și *Aspergillus niger*, diminuarea absorbției apei prin capilaritate cu 10 %, stabilitate a culorii și aspectului, indicele de stabilitate variind în intervalul 0,18...1,24 și activitate fotocatalitică, cu un randament de degradare a metiloranjului de 50% după 5 h.

5

7

9

11

13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 380/2021