



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00072**

(22) Data de depozit: **13/02/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2021 BOPI nr. **8/2021**

(71) Solicitant:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI, NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ
DIN BUCUREȘTI - USAMVB, BD.MĂRĂȘTI,
NR.59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **FIERASCU CLAUDIU RADU,
STR.DUNĂRII, BL.D4, AP.18,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**

• **FIERASCU IRINA, STR.ION MANOLESCU,
NR.2, BL.129, AP.49, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRAZDIS ROXANA-IOANA,
STR.SG.CONSTANTIN APOSTOL, NR.16,
BL.C2, AP.512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BAROI ANDA - MARIA,
BVD.1 DECEMBRIE 1918, NR.38, BL.A140,
SC.A, AP.13, MANGALIA, CT, RO;**

• **ORTAN ALINA - RUXANDRA - EUGENIA,
BVD.LASCĂR CATARGIU, NR.5, AP.1,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **ACOPERIRE ANTIMICROBIANĂ ȘI CU ROL DE PROTECȚIE
PENTRU SUPRAFEȚELE DIN PIATRĂ NATURALĂ
CU VALOARE CULTURALĂ ȘI METODĂ DE OBȚINERE
A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o soluție de acoperire cu proprietăți antimicrobiene, împotriva bacteriilor gram-negative și a fungilor, și de protecție pentru obiectele din piatră naturală cu valoare culturală cum sunt monumentele arhitecturale și nu numai, și la o metodă de obținere a acesteia. Soluția conform invenției este reprezentată de o dispersie conținând componenta antimicrobiană care este un derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost parțial sau total dezlocuit cu stronțiu, în concentrație de 0,1...3%, într-o soluție apoasă de oligomeri organo-

siloxanici cu efect antimicrobian. Metoda conform invenției are două etape: în prima etapă se mojarază componenta solidă antimicrobiană până la atingerea unor dimensiuni de sub 20 μm, urmată de a doua etapă când se realizează dispersia în soluția apoasă de oligomeri organosiloxanici de maxim 10%, cu concentrații cuprinse între 0,1...3%.

Revendicări: 3



ACOPERIRE ANTIMICROBIANĂ ȘI CU ROL DE PROTECȚIE PENTRU SUPRAFEȚELE DIN PIATRĂ NATURALĂ CU VALOARE CULTURALĂ ȘI METODĂ DE OBTINERE A ACESTEIA

Prezenta invenție se referă la un material de acoperire cu proprietăți antimicrobiene și de protecție, pentru obiectele de piatră naturală cu valoare culturală, și nu numai, bazat pe o soluție de oligomeri organosiloxanici îmbogățită cu amestec antimicrobian (conținând un derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost parțial sau total dislocuit cu stronțiu).

Patrimoniul cultural este constituit din aproape toate tipurile de materiale produse de natura și utilizate de către om pentru a realiza diverse tipuri de artefacte, de la mono-componente foarte simple, la structuri complexe, integrând materiale organice și anorganice. Aceste artefacte, chiar dacă sunt realizate din materiale considerate rezistente (de exemplu, piatra), sunt influențate de factorii de mediu, care pot modifica structura și compoziția acestora. În plus, acestea pot fi afectate de mecanisme biologice.

Monumentele arhitecturale și obiectele cu valoare culturală sunt expuse la poluanți de mediu (anorganici și organici), factori climatici (temperatura, umiditate, ploaie și alte precipitații, expunerea la soare, etc.) și tratamente chimice (biocide, tensioactivi, compuși hidrofobi, etc.) care facilitează creșterea microbiană rezultând transformări fizice, chimice, dar și estetice. Alterările fizice, mecanice sau chimice, dar și cele de ordin estetic sunt primele simptome ale daunelor patrimoniului cultural și sunt cauzate de acțiuni sinergice ale factorilor de mediu și activității microbiene de pe structurile civile sau monumente. Pentru obiectele expuse la umiditate mare și posibil atac al biodeteriorării, pot apărea serioase probleme de degradare.

Protecția materialelor din piatră reprezintă o provocare continuă în domeniul conservării patrimoniului cultural. Acoperirile de protecție sunt utilizate pentru a face piatra mai rezistentă împotriva poluanților, atacurilor biologice și mai ales împotriva acțiunii apei.

Conceptul general al unui strat de protecție la suprafață este să acționeze ca o barieră între piatră (materialul suport) și agenții externi, în special apa, și să poată limita interacțiunea acestora cu suportul. Aplicarea diverselor straturi de acoperire poate induce un efect de repelență a apei pe suprafața pietrei, dar poate avea și anumite dezavantaje :

- Acoperirile pe baza de rășini sintetice (poli-laurilmetacrilat și poli-izobutilmetacrilat) pot induce deteriorarea obiectului, deoarece reprezintă un substrat organic favorabil pentru creșterea biologică [Cappitelli, F., Principi, P., Pedrazzani, R., Toniolo, L., Sorlini, C. (2007). Bacterial and fungal deterioration of the Milan Cathedral marble treated with protective synthetic resins. Sci. Total Environ. 385, 172–181];



- Polimerii acrilici au dezavantajul principal reprezentat prin rezistența lor scăzută la îmbătrânire, în special la procesele termice și de fotooxidare [Lazzari, M., Chiantore, O. (2000). Thermal-ageing of paraloid acrylic protective polymers. Polymer 41, 6447–6455];
- Fluoropolimerii asemănători chimic cu politetrafluoroetenul au proprietăți hidrofobe și oleofobe. Aceștia au o capacitate slabă de a adera la materialul suport din piatră, dar dacă conțin grupe funcționale (fosfați) pot adera la suprafața pietrei conferind protecție. Dezavantajul este ca se sintetizează greu, cu consum ridicat de produse chimice și cu costuri ridicate [Gu, J.-D. (2003) Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. Int. Biodeterior. Biodegrad. 52, 69–91].

Mai sunt cunoscute și utilizate ca straturi de acoperire, materiale de tipul nanomaterialelor (nanoparticule de dioxid de siliciu, dioxid de titan, etc) adăugate în amestecuri polimerice (polimer siloxanic - Rhodorsil 224, tetra-etil-ortosilicat - TEOS, silice modificată organic - ORMOSIL, etc.), cu proprietăți hidrofobe sau superhidrofobe, ce prezintă unghiuri de contact mai mari de 90°, și efect de „auto-curățare”, dar nu prezintă concomitent și proprietăți antimicrobiene.

Brevetul US6824826B1 revendică preparate fotocatalitice coloidale cu dioxid de titan pentru menținerea aspectului inițial al produselor de ciment, piatră sau marmură.

Brevetul WO2011033147A1 revendică utilizarea acoperirilor pe baza de hibrizi acril siloxanici ca straturi anti derapare pentru obiectele de piatra naturala și ceramice.

Brevetul US8357431B2 revendică utilizarea siloxanilor modificați cu amine ca agenți de protecție pentru operele de artă din piatră, lemn, metal.

Brevetul EP1359197A1 revendică utilizarea straturilor de acoperire pe baza de rasini epoxi-polisiloxanice ca straturi anti luciu.

Brevetul EP0186265B1 revendică compoziția siloxanică bazată pe organosiliciu, ca strat de acoperire cu proprietăți hidrofobe, pentru obiecte de zidărie din piatră și alte materiale asemănătoare.

Brevetul US8394885B2 revendică o compoziție pe bază de alchilalcoxi-siloxani aplicabilă ca strat de protecție pe suprafața clădirilor, având proprietăți de repelență a apei.

Brevetul CN104312396A revendică un material pe baza de fluor eter amida propil trietoxi siloxan și nanoparticule de dioxid de titan, dioxid de siliciu, oxid de zinc și polimetilmetacrilat, ca material de acoperire cu proprietăți hidrofobe pentru obiecte de piatră.

Brevetul US7704561B2 revendică utilizarea compușilor organosiliconici pentru acoperirea suprafețelor anorganice, iar ca agent antimicrobian sărurile cuaternare de amoniu.

Pentru a respecta regulile și principiile restaurării și a materialelor cu toxicitate scăzută, **scopul** acestei invenții este realizarea unui material de acoperire cu proprietăți antimicrobiene și



de protecție pentru obiectele de piatră naturală cu valoare culturală, și nu numai, bazat pe o soluție de oligomeri organosiloxanici îmbogățită cu amestec antimicrobian (conținând un derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost parțial sau total dislocuit cu stronțiu).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în conferirea proprietăților antimicrobiene acoperirilor hidrofobe, știut fiind faptul că siloxanii au o stabilitate chimică bună datorită legăturii Si-O, a tensiunii superficiale scăzute, rezistenței bune la stres termic, și se pot aplica pe diferite substraturi de piatră. Odată ce reacția de reticulare este finalizată (datorită umidității atmosferice), acestea conferă o impermeabilitate excelentă suprafețelor tratate. Materialul, conform invenției, nu formează film superficial impermeabil la vaporii de apă și nici nu provoacă modificări cromatice sau efecte lucioase. În plus, proprietățile protective hidrofobe și antimicrobiene sunt prezente concomitent.

Materialul de acoperire, conform invenției, este reprezentat de o dispersie conținând o componentă antimicrobiană (în concentrație de 0,1...3 %) într-o soluție apoasă de oligomeri organosiloxanici (max. 10%). Componenta antimicrobiană se majorează anterior adăugării în soluția polimerică până la atingerea unor dimensiuni sub 20 μm (determinată prin sitare). Pentru obținerea amestecului activ, suspensiile sunt ulterior ultrasonate timp de 20 minute, la frecvența de 10 kHz, amplitudine 85%.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane, în condiții normale de utilizare, având o componentă antimicrobiană ușor de sintetizat.

În plus, odată ce reacția de reticulare este finalizată (datorită umidității atmosferice), stratul conferă o impermeabilitate excelentă suprafețelor tratate. **Avantajele** oferite de soluția propusă sunt conferite prin faptul că nu provoacă modificări cromatice sau efecte lucioase. Se poate aplica pe diferite suporturi de piatră (precum roci calcaroase - travertin, marmură sau roci magmatice – granit), oferind, concomitent, protecție la pătare, proprietăți hidrofobe și antimicrobiene, absența alterărilor suportului și apariția filmelor lucioase; componenta antimicrobiană a materialului nu afectează proprietățile hidrofobe și nu schimbă semnificativ greutatea suportului.

Soluția propusă a fost testată din punct antimicrobian prin evaluarea calitativă și cantitativă a activității antibacteriene, a proprietăților hidrofobe prin determinarea unghiului de contact, iar eficiența soluției propuse prin efectuarea a diferite teste de pătare, determinarea schimbării de culoare în urma tratamentului și a indicelui de refracție a soluțiilor folosite. Pentru evaluarea efectului asupra obiectelor de patrimoniu din piatră naturală, soluțiile au fost aplicate prin pensulare.



Testarea cantitativă a activității antibiofilm – determinarea valorilor Concentrației Minime de Eradicare a Biofilmului (CMEB) s-a realizat utilizând metoda microdiluțiilor, în plăci cu 96 de godeuri, în mediu lichid TSB (*Triptycase Soy Broth*) și mediu Sabouraud lichid, în vederea determinării valorii concentrației minime de eradicare a biofilmului (CMEB). În acest sens, s-au realizat diluții seriale binare ale suspensiilor analizate. După realizarea diluțiilor corespunzătoare, godeurile au fost apoi inoculate cu fiecare suspensie microbiană, cu densitatea standard, Mc Farland 0,5 (în cazul tulpinilor bacteriene *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853) respectiv 1 în cazul tulpinii levurice (*Candida albicans* ATCC 10231), raportul volumetric dintre volumul de mediu/volumul de suspensie microbiană inoculată fiind de 10/1; ulterior, plăcile cu 96 de godeuri au fost incubate la 37°C, 24, 48 și respective 72 de ore. În paralel, urmărind aceleași etape și aceleași condiții de reacție, s-au lucrat două probe martor: martor de creștere microbiană (MC) (godeuri care conțin exclusiv mediu de cultură inoculat cu suspensie microbiană) și martor de sterilitate (MS) a mediului (godeuri care conțin exclusiv mediu de cultură).

După incubare, plăcile au fost golite și spălate de trei ori cu AFS. Ulterior, celulele aderente au fost fixate timp de 5 minute, cu 150μL metanol 80%. După îndepărtarea soluției de metanol, plăcile au fost colorate cu soluție alcalină de cristal violet 1% (150 μl/godeu) timp de 15 minute. Soluția de colorare s-a îndepărtat apoi plăcile au fost spălate sub jet de apă de robinet. Biofilmele microbiene formate pe plăcile de plastic și colorate cu cristal violet au fost resuspendate în acid acetic 33% (prin barbotare), iar stabilirea valorilor CMEB (concentrației minime de eradicare a biofilmelor) pentru fiecare interval de incubare, a fost realizată prin metoda spectrofotometrică, respectiv prin măsurarea absorbției la 490 nm, utilizând ELISA reader – model SYNERGY HTX multi-mode reader. Valorile CMEB sunt exprimate în diluții.

Unghiul de contact a fost determinat utilizând un aparat de măsurare a proprietăților la interfață (CAM 200, KSV Instruments), schimbările de culoare (ΔE) au fost evaluate utilizând un colorimetru Hunter Lab Miniscan XE, iar indicele de refracție a fost determinat folosind un refractometru Abbe. Variația de masă a probelor după tratament a fost evaluată prin cântărire, folosind balanța analitică, precizie 0,0001 g.

Testele de pătare au fost realizate conform metodei descrise în raportul tehnic 595 al Institutului National de Testare și Cercetare al Suediei [Schouenborg B., Almström S., Malaga K., Bengtsson T., Stomilovic, W (2008) Stain test for natural stones, NT TECHN REPORT 595, http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT%20TR%20595_Stain%20test%20for%20Natural%20Stones_Nordtest%20Technical%20Report.pdf]. Agenții de pătare utilizați și caracteristicile acestora sunt prezentați în tabelul 1.



Tabelul 1

Agent de pătare (Cod)	Caracteristici		
	Tip	Concentrație	pH
P1	Vin roșu, Fetească neagră & Merlot	Folosit ca atare	3,55
P2	Cafea solubilă	1,5 g/100 ml apă deionizată	4,77
P3	Băutură răcoritoare carbogazoasă tip Cola	Folosită ca atare	2,56

Pentru efectuarea testelor de pătare au fost folosite picături (50 μ l, diametru 7.84 mm pe suprafață de sticlă). Același volum a fost aplicat pe o suprafață a materialelor de piatră: marmură (M, dimensiuni eșantioane probă 24 mm x 48 mm x 10 mm), travertin (T, dimensiuni eșantioane probă 48 mm x 48 mm x 10 mm) și granit (G, dimensiuni eșantioane probă 48 mm x 48 mm x 14 mm). Agenții de pătare au fost lăsați să acționeze timp de 24 ore (la temperatura de 24°C), iar urmele lăsate au fost măsurate. Ulterior, probele de piatră naturală au fost curățate cu un săpun moale și au fost evaluate efectele agenților de pătare asupra materialelor, prin evaluare vizuală, utilizând următoarea scală (conform [Schouenborg B., Almström S., Malaga K., Bengtsson T., Stomilovic, W (2008) Stain test for natural stones, NT TECHN REPORT 595, http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT%20TR%20595_Stain%20test%20for%20Natural%20Stones_Nordtest%20Technical%20Report.pdf]):

Notă	Efecte observate
0	neschimbat (nicio schimbare perceptibilă a aspectului probelor)
1	Foarte ușoare modificări (schimbări greu perceptibile)
2	Ușoare modificări (schimbare clar perceptibile)
3	Modificări moderate (schimbări foarte clar perceptibile)
4	Modificări considerabile (schimbări pronunțate)
5	Modificări severe (schimbări profunde)

Se dau în continuare patru exemple de aplicare a invenției

Exemplul 1

În tabelul 2 sunt prezentate efectul antimicrobian și indicele de refracție al soluției de acoperire obținută utilizând derivatul de hidroxiapatită în care calciul a fost parțial dislocuit cu stronțiu (într-un raport Ca/Sr = 0.11) în concentrație de 1% suspensie în soluție apoasă de



J

oligomeri organosiloxanici (10%) (codificată S₁) în comparație cu soluția martor polimerică (codificare S).

Tabelul 2

Material/Rezultat	Activitate antibacteriană CMEB (<i>P. aeruginosa</i>)		Activitate antifungică CMEB (<i>C. albicans</i>)			IR
	24 h.	48 h.	24 h.	48 h.	72 h.	
S	1/20	1/20	1/40	1/160	1/320	1.341
S ₁	1/20	1/5120	1/40	1/160	1/1280	1.339

Se observă o activitate antimicrobiană în timp, cea mai bună valoare fiind obținută la 48 h (împotriva liniei gram-negative), respectiv la 72 h. (împotriva liniei fungice). De asemenea, se observă o reducere a indicelui de refracție, comparativ cu soluția martor. Indicele de refracție înregistrat (mai scăzut pentru soluția propusă, în comparație cu soluția polimerică martor), apropiat de valoarea IR al apei sugerează posibilitatea aplicării în domeniul acoperirilor destinate protecției patrimoniului cultural.

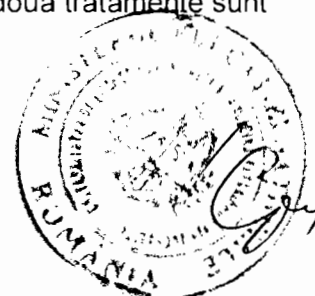
Exemplul 2

În tabelul 3, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare asupra probelor de marmură (netratat – M, tratată cu soluția polimerică martor – MS, respectiv soluția descrisă în Exemplul 1 – MS₁), schimbările de culoare înregistrate (ΔE), variația de masă (Δm) și unghiul de contact măsurat (UC).

Tabelul 3

Material/ Rezultat	Diametru picătură (înainte de curățare) (mm)			Efecte (după curățare)			ΔE	Δm (%)	UC (°)
	P1	P2	P3	P1	P2	P3			
M	10,48± 0,62	11,47±0, 53	8,20±0, 31	5	5	5	-	-	-
MS	6,81±0, 12	7,12±0,0 9	6,65±0, 04	3	3	2	3,80	0,059±0,003	96±2
MS ₁	7,22±0, 11	7,32±0,0 9	6,42±0, 04	2	1	0	3,24	0,048±0,002	95,8±1,4

Se observă o reducere a dimensiunii petelor asociate agenților de pătare (corespunzătoare unghiurilor de contact înregistrate); diferențele între cele două tratamente sunt





irelevante din punct de vedere statistic, dar relevante statistic față de proba netratată. În același timp, după curățare, se observă o reducere a impactului agenților de pătare asupra materialului tratat (din punct de vedere al efectelor și al variației de culoare) în cazul soluției de tratare MS₁, iar creșterea de masă este redusă față de proba tratată cu soluția martor polimerică.

Exemplul 3

În tabelul 4, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare asupra probelor de travertin (netratat – T, tratat cu soluția polimerică martor – TS, respectiv soluția descrisă în Exemplul 1 – TS₁), schimbările de culoare înregistrate (ΔE) și variația de masă (Δm).

Tabelul 4

Material/ Rezultat	Diametru picătură (înainte de curățare) (mm)			Efecte (după curățare)			ΔE	Δm (%)
	P1	P2	P3	P1	P2	P3		
T	9,41±0,59	8,40±0,23	8,34±0,42	4	3	3	-	-
TS	6,34±0,08	6,15±0,07	5,75±0,05	4	3	2	3,68	0,200±0,011
TS ₁	5,49±0,09	5,70±0,08	5,27±0,04	2	1	0	3,05	0,247±0,008

Se observă o reducere a dimensiunii petelor asociate agenților de pătare în cazul soluției propuse, comparativ atât cu materialul netratat, cât și cu cel tratat cu soluția martor polimerică. În același timp, după curățare, se observă o reducere a impactului agenților de pătare asupra materialului tratat (din punct de vedere al efectelor și al variației de culoare) în cazul soluției de tratare TS₁, asociată cu o ușoară creștere de masă în cazul materialului tratat cu soluția TS₁.

Exemplul 4

În tabelul 5, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare asupra probelor de granit (netratat – G, tratat cu soluția polimerică martor – GS, respectiv soluția descrisă în Exemplul 1 – GS₁) și variația de masă (Δm).

Tabelul 5

Material/ Rezultat	Diametru picătură (înainte de curățare) (mm)			Efecte (după curățare)			Δm (%)
	P1	P2	P3	P1	P2	P3	
G	15,12±0,89	13,03±0,95	13,04±0,90	3	2	2	-



GS	6,04±0,07	6,36±0,05	5,36±0,04	2	1	1	0,021±0,001
GS ₁	6,17±0,02	5,84±0,04	5,52±0,01	0	0	0	0,031±0,001

Se observă o reducere a dimensiunii petelor asociate agenților de pătare în cazul soluției propuse, comparativ atât cu materialul netratat, cât și cu cel tratat cu soluția martor polimerică (în cazul agentului de pătare P2). În același timp, după curățare, se observă o reducere a impactului agenților de pătare asupra materialului tratat (din punct de vedere al efectelor asupra materialului) în cazul soluției de tratare TS₁, asociată cu o ușoară creștere de masă în cazul materialului tratat cu soluția TS₁.



Revendicări

1. Soluție de acoperire antimicrobiană, **caracterizată prin aceea că** este reprezentată de o dispersie conținând componenta antimicrobiană (derivat de hidroxiapatită în care calciul a fost parțial sau total dislocuit cu stronțiu) în concentrație de 0,1...3 %, într-o soluție apoasă de oligomeri organosiloxanici cu efect antimicrobian împotriva bacteriilor gram-negative (exemplificat prin efectul asupra *Pseudomonas aeruginosa*) și fungilor (exemplificat prin efectul asupra *Candida albicans*).
2. Soluție de acoperire antimicrobiană și cu rol de protecție, **caracterizată prin aceea că** poate fi aplicată pe o varietate de pietre naturale (efect de protecție exemplificat asupra rocilor calcaroase - travertin, marmură și magmatice – granit), ducând la reducerea efectelor unor agenți de pătare asupra acestora.
3. Metoda de obtinere a soluției de acoperire, **caracterizată prin aceea că** se realizează în două etape, prima etapă fiind constituită din mojararea componentei solide antimicrobiene până la atingerea unor dimensiuni sub 20 μm , urmată în etapa a doua de realizarea dispersiei în soluția apoasă de oligomeri organosiloxanici (max. 10%) (în concentrații între 0,1 și 3%).

