



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00140

(22) Data de depozit: 29/03/2021

(41) Data publicării cererii:
30/09/2022 BOPI nr. 9/2022

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

(72) Inventatori:
• DAVID MĂDĂLINA ELENA,
ȘOS.BERCENI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCU LORENA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5,
SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO;
• CĂLIN MARIANA,
STR. CETATEA DE BALTĂ NR. 41, BL. 07A,
SC. 2, ET. 6, AP. 91, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO

(54) COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ ȘI ANTIFUNGICĂ
PENTRU CONSERVAREA ARTEFACTELOR DE LEMN,
ȘI PROCEDEU DE UTILIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție antimicrobiană și antifungică și la un procedeu de utilizare a acesteia pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn. Compoziția, conform invenției, este constituită din 1,1...2,44% poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) și 0,05...0,24% nanotuburi de carbon cupereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc, procente raportate la masa totală a compoziției, dispersate în 97,32...98,85% solvent, de preferință cloroform. Procedeu, conform

invenției, constă în aplicarea compoziției pe suprafețele lemnoase, în special de stejar, prin pensulare sau pulverizare, sub formă de straturi de grosime de 5...10 μm, urmată de uscarea lentă în aer a lemnului astfel tratat, care prezintă proprietăți de protecție și mecanice îmbunătățite, cu păstrarea cromaticii naturale.

Revendicări: 5
Figuri: 5



COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ ȘI ANTIFUNGICĂ PENTRU CONSERVAREA ARTEFACTELOR DE LEMN, ȘI PROCEDEU DE UTILIZARE

Invenția de față se referă la o compoziție antimicrobiană și antifungică realizată din nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și dispersate într-o soluție de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) care, aplicată pe suprafața lemnului, păstrează caracteristicile cromatice ale lemnului, îmbunătățește hidrofobicitatea suprafeței și proprietățile mecanice ale materialelor din lemn, în mod special a lemnului de stejar, supuse proceselor de conservare / restaurare.

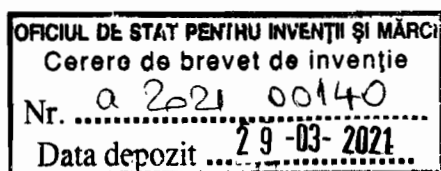
Lemnul de stejar este un lemn dur, folosit de sute de ani atât ca lemn masiv sau ca furnir: parchet, lambriuri și în industria mobilei, dar și la confecționarea diferitelor obiecte de cult, artă și decor. Stoparea procesului de degradare a stejarului este un important subiect de interes, datorită utilizării frecvente a acestui tip de lemn, atât în trecut, cât și în prezent. Lemnul nu este degradat sau distrus odată cu trecerea timpului, ci numai sub acțiunea factorilor externi. În mediu, lemnul este continuu supus deteriorării prin diverse procese întâlnite în natură. Principalii factori care afectează integritatea acestuia sunt:

- temperaturile extreme, acestea duc la pierderea rezistenței structurale a lemnului. Lemnul se extinde și se contractă la temperaturi diferite, dar aceste modificări dimensionale sunt mici în comparație cu contracția și umflarea cauzată de conținutul de umiditate.

În lucrarea Hernández, R., Passarini, L., and Koubaa, A., **Effects of temperature and moisture content on wood mechanical properties associated to the chipping process.** *Wood Science and Technology*, 2014. 6, s-a constatat faptul că, în cazurile în care temperatura mai mare decât 0 °C nu este semnificativ modificată, dilatările și contracțiile sunt ușoare. În cazul temperaturilor sub 0 °C, se produc efecte majore în structura lemnului, de exemplu, o reducere a temperaturii de la 21 °C la -8 °C produce aproape de două ori mai multe crăpături considerabile datorită contracției inegale a straturilor exterioare și interioare.

- umiditatea relativă mare, poate provoca alterarea severă a substratului din lemn.

În lucrarea publicată de Schiopu, N. and Tiruta-Barna, L., 6 - **Wood preservatives, in Toxicity of Building Materials.** F. Pacheco-Torgal, S. Jalali, and A. Fucic, Editors. *Woodhead Publishing*, 2012, 138-165, s-a constatat că umiditatea influențează proprietățile mecanice ale lemnului, și se așteaptă ca aceasta să influențeze și comportamentul de uzură a lemnului.



De asemenea, Kalita, K., Boruah, P.K., and Sarma, U., în **Studies on change of strain developed in different wood samples due to change in relative humidity**. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2019, 22, 100264, a confirmat faptul că lemnul este expus atât modificărilor sezoniere, cât și zilnice ale umidității relative și temperaturii mediului, iar în acest fel lemnul atinge o stare de echilibru cu atmosfera din jur, care îi schimbă conținutul de umiditate. Aceste modificări sunt de obicei treptate, iar fluctuațiile pe termen scurt ale umidității tind să influențeze doar suprafața lemnului. Lemnul este stabil din punct de vedere dimensional atunci când conținutul de umiditate este mai mare decât punctul de saturație a fibrelor. Acesta se micșorează și se umflă pe măsură ce pierde sau absoarbe umezeală sub acel punct. Con tracția și umflarea au ca rezultat deformarea și despicarea lemnului, o alterare severă a acestuia, scăzându-i utilitatea.

- atacul biologic în urma căruia lemnul devine moale și fragil.

În lucrarea **Factors affecting durability of wood in buildings**, Viitanen, H., ed. m. *Nordic symposium on insect pest control in*. 1998, Stockholm, Sweden: Naturhistoriska riksmuseet. 139, și în lucrarea publicată de Greaves, H., **The bacterial factor in wood decay**. *Wood Science and Technology*, 1971. 5(1), 6-16 s-a constatat că dezintegrarea lemnului este un proces lent care implică o mare diversitate de specii de insecte și microorganisme: bacterii și fungi. Fungii sunt agenții dominanți în dezintegrarea lemnului, dar s-a dovedit că și bacteriile prezintă capacitatea de a afecta lemnul. De asemenea, în Johnston, S.R., Boddy, L., and Weightman, A.J., în **Bacteria in decomposing wood and their interactions with wood-decay fungi**. *FEMS Microbiology Ecology*, 2016. 92(11) s-a raportat că prezența atât a bacteriilor, cât și a ciupercilor în structura lemnului conduce la o interacțiune concomitentă, grăbind astfel dezintegrarea acestuia. Populația de microorganisme variază în funcție de starea de degradare a lemnului, acestea dezvoltându-se din ce în ce mai mult pe măsură ce lemnul se descompune în diferite condiții de mediu, în principal în prezența apei și a oxigenului. De asemenea, dezvoltarea ciupercilor este favorizată atunci când umiditatea lemnului depășește 20% și uneori și în cazul absenței luminii, slabei ventilații și a mediului alcalin. Prin urmare, este necesar un tratament de conservare care nu numai că întărește lemnul slăbit, ci previne și deformarea și descompunerea lemnului. Pentru a inhiba dezvoltarea microorganismelor, nanoparticulele anorganice de oxid de zinc cu dimensiuni mai mici de 100 nm și altele asemenea au apărut ca o soluție viabilă cu efect antibacterian. În lucrarea publicată de Tiwari, V., Mishra, N., Gadani, K., Solanki, P.S., Shah,

N.A., Tiwari, M. **Mechanism of anti-bacterial activity of zinc oxide nanoparticle against carbapenem-resistant *Acinetobacter baumannii***. *Frontiers in microbiology*, 2018. 9, 1218, s-a raportat că oxidul de zinc este stabil în condiții diverse de mediu și este sintetizat la temperatură scăzută, comparativ cu alte tipuri de nanoparticule. Nanoparticulele de oxid de zinc au prezentat activitate antimicrobiană împotriva bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative și chiar activitate antibacteriană împotriva sporilor. De asemenea, nanoparticulele de oxid de zinc sunt netoxice și biocompatibile.

Invenția noastră este direcționată către o compoziție antimicrobiană și antifungică pentru protejarea lemnului. Suprafețele din lemn, obiectele din lemn de patrimoniu sunt expuse condițiilor de mediu, fiind susceptibile la atacul diverselor tipuri de ciuperci, microbi, bacterii, etc. Atacul bacterian, fungic al suprafețelor din lemn poate compromite sau distruge integritatea structurală a lemnului, precum și deteriorarea aspectului acestuia. Prin urmare, este nevoie de o compoziție antifungică și antimicrobiană care poate fi stocată și diluată convenabil, pentru a obține un conservant pentru lemn, sau care poate fi adăugată la formulările de conservant pentru lemn și de acoperire a lemnului, astfel încât să ofere noilor formulări proprietăți de protecție optime.

Se cunosc câteva cazuri de utilizare a nanotuburilor de carbon pentru îmbunătățirea proprietăților materialelor din lemn, după cum urmează: în brevetul de invenție **CN110964392 (A), Fireproof coating for wood structure**, se propune obținerea unui strat ignifug pentru lemn. Învelișul ignifug cuprinde mai multe componente, emulsii acrilice, grafit expandat, nanotuburi de carbon, dispersant de umectare și material de umplutură, astfel obținându-se un material cu o rezistență crescută la foc, apă și performanțe ecologice. Invenția are dezavantajul că nu prezintă proprietăți antibacteriene sau antifungice, ci oferă un compozit cu proprietăți îmbunătățite pentru ignifugarea lemnului.

Brevetul de invenție **GB2548394 (A), Multifunctional wood coatings**, propune acoperirea materialelor de lemn cu nanomateriale carbonice ca: nanotuburi de carbon, grafenă, oxid de grafenă pentru a îmbunătăți proprietățile materialelor din lemn: rezistența la foc, rezistența la apă, rezistența la absorbția UV și rezistența la descompunere. Invenția are dezavantajul că nu asigură protecție antibacteriană și antifungică.

În brevetul de invenție **US10779538 (B2), Antimicrobial composition for protecting wood**, este descrisă o compoziție antimicrobiană cu spectru larg multifuncțional. Compoziția

poate fi încorporată într-un conservant pentru lemn sau utilizată ca aditiv pentru a oferi proprietăți antimicrobiene acoperirilor de lemn pe bază de apă. Compoziția este o emulsie concentrată miscibilă cu apa care conține 3-iodo-2-propinil N-butilcarbammat (IPBC), carbendazim (BCM) și propiconazol (PPCZ) și are activitate antimicrobiană împotriva unei largi varietăți de organisme fungice, inclusiv ciuperci pete albastre și ciuperci care putrezesc lemnul. Compoziția poate acționa ca un conservant și este utilă pentru protecția antimicrobiană a lemnului și a substraturilor pe bază de lemn. Invenția prezintă dezavantajul că folosește component care prezintă toxicitate pentru factorul uman și mediu.

De asemenea, se cunosc câteva cazuri pentru obținerea nanotuburilor de carbon decorate cu nanoparticule, după cum urmează: în brevetul de invenție **EP3396365 (A1), Metal nanoparticle-decorated carbon nanotubes and method of producing metal nanoparticle-decorated carbon nanotubes**, se propune decorarea nanotuburilor de carbon cu un singur perete cu nanoparticule metalice prin amestecarea a două soluții: o soluție polimerică în care sunt dispersate nanoparticule metalice și a doua soluție care cuprinde nanotuburi de carbon; încălzirea amestecului se realizează la o temperatură mai mare decât temperatura de tranziție a polimerului pentru o perioadă suficientă pentru a determina nanoparticulele metalice acoperite cu polimer să se lege de nanotuburile de carbon. Brevetul de invenție **RU2618278 (C1), Method for producing a hybrid material based on multiwalled carbon nanotubes remotely decorated by remotely separated crystalline aluminium nanoparticles**, propune decorarea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli încălzite în cuptorul de piroliză în prezența compusului organometalic de aluminiu. Ca urmare a pirolizei, tri-izobutilaluminu se descompune și se formează pe suprafața nanotuburilor, rezultând astfel decorarea nanotuburilor de carbon. Dezavantajul constă în toxicitatea și corodarea provocată de tri-izobutilaluminu. Brevetul de invenție **US2016045882 (A1), Nanofluid with nanoparticle-decorated multiwall carbon nanotubes and method of preparation thereof**, propune decorarea nanotuburilor de carbon cu pereți multipli în trei etape. În prima etapă, nanotuburile sunt cultivate pe substraturi prin depunere de vapori fără catalizator. În etapa următoare, suprafața exterioară a nanotuburilor este funcționalizată pentru a forma grupări polare legate covalent la acestea. Ulterior, nanoparticulele metalice de tranziție sunt depuse pe suprafața exterioară a nanotuburilor prin ablația laser sau evaporarea termică/condensarea gazelor inerte.

Invenția noastră se referă la obținerea unei compoziții antimicrobiene și antifungice, care se poate aplica pe suprafața lemnului, în special a celui de stejar, realizată din nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc, notate MWCNT_ZnO, și dispersate într-o soluție de poli(3-hidroxitiracat-co-3-hidroxitiracat)- PHBHV, ce păstrează, în special, caracteristicile cromatice ale lemnului și îmbunătățește hidrofobicitatea suprafeței și proprietățile mecanice ale materialelor din lemn. Această compoziție prezintă proprietăți performante care inhibă acțiunea principalilor factori care conduc la degradarea lemnului, inclusiv distrugerea microbiană și fungică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în distrugerea tulpinilor microbiene *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25324, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Candida albicans* ATCC 10231 și a tulpinilor fungice *Aspergillus niger* de pe suprafețele materialelor din lemn, cu îmbunătățirea proprietăților mecanice ale lemnului, păstrarea cromaticii naturale a acestuia prin aplicarea prin pensulare sau pulverizare a soluției pe bază de 1,1 ... 2,44% poli(3-hidroxitiracat-co-3-hidroxitiracat) și 0,05 ... 0,24% nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc dispersate în 97,32 ... 98,85% solvent clorurat polar, de preferință cloroform, urmat de uscarea lentă în aer a lemnului astfel tratat.

Pentru obținerea compoziției antimicrobiene și antifungice pentru conservarea artefactelor de lemn, protecția lemnului și a obiectelor din lemn, mai întâi se obțin nanotuburile de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc astfel, o cantitate de nanotuburi de carbon cu pereți multipli se adaugă într-o soluție apoasă în care se află o cantitate de $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ egală cu cantitatea nanotuburilor care este menținută în baie cu ultrasunete timp de 1,2 ... 2,5 h, la temperatura camerei, după care se adaugă o cantitate de acid citric egală cu cantitatea nanotuburilor și o soluție de etilen glicol, amestecul se omogenizează prin agitare magnetică timp de 2 ... 3 h, la temperatura camerei, cu ajustarea pH-ului la 7 prin picurare de NH_4OH . Produsul rezultat se usucă la temperatura de 75 ... 85°C, timp de 6 ... 9 ore și apoi se calcinează la temperatura de 270 ... 300°C pentru 3 ... 4 ore, urmat de mojararea produsului, rezultând nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc - MWCNT_ZnO.

La o soluție polimerică obținută într-o instalație de refluxare, la temperatura de 60°C, timp de 5 ... 7 h prin dizolvarea în cloroform a unei cantități de 1,1 ... 2,44% poli(3-hidroxitiracat-

co-3-hidroxicitrat) raportată la masa totală de MWCNT_ZnO+PHBHV a fost adăugată o soluție formată din 0,05...0,24% de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc, raportat la masa totală MWCNT_ZnO+PHBHV în cloroform și se supune operației de sonicare la temperatura camerei timp de 0,5...2,5 h rezultând compoziția antimicrobiană și antifungică pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc, MWCNT_ZnO+PHBHV, care poate fi păstrată până la utilizare în recipiente închise ermetic. Utilizarea antimicrobiană și antifungică a soluției pe bază de nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc dispersate în soluție de poli(3-hidroxicitrat-co-3-hidroxicitrat) se poate face după curățarea în prealabil a suprafeței care urmează a fi tratată cu o pensulă pentru îndepărtarea prafului și cu o spatulă pentru eliminarea acumulărilor de depuneri, prin aplicarea compoziției prin pulverizare sau prin pensulare, cu obținerea unei pelicule cu grosimea de aproximativ 5 μm de MWCNT_ZnO +PHBHV, urmată de uscarea în aer liber și depozitarea obiectului în loc uscat.

Activitatea antimicrobiană: Inițial, s-a realizat evaluarea calitativă a activității antimicrobiene pentru materialele obținute, prin metodă de difuziune a discului. Astfel, suspensiile microbiene au fost obținute pentru fiecare tulpină și ajustate la o densitate optică de 0.5 McFarland (1.5×10^8 UFC/mL), pentru a inocula întreaga suprafață a agarului nutritiv în cutii Petri utilizând un bețisor. După inoculare, discurile de hârtie absorbantă sterilă de 6 mm au fost plasate pe suprafața agarului inoculat. Fiecare compus a fost dispus pe un disc steril independent într-un volum de 5 μL și plăcile Petri au fost incubate timp de 24 de ore la 37 °C pentru a permite creșterea microbiană. După incubare, materialul compozit a prezentat diametre caracteristice zonei de inhibiție a creșterii (mm), prezentate în figura 1. Diametrul zonei de inhibiție a creșterii pentru compoziția obținută.

Aceste rezultate demonstrează capacitatea antimicrobiană a compozitului obținut, permițând astfel testarea ulterioară pe lemn. Parți egale din lemn de stejar de dimensiunea 2.5x2.3x0.8 cm au fost debitate și pensulate de trei ori pe fiecare suprafață a probelor de lemn cu compozitul obținut și uscate la temperatura camerei.

Activitatea antifungică: Probele de lemn de stejar netratate și tratate au fost fiecare înglobate în mediu de cultura specific pentru creșterea și izolarea fungilor (*Aspergillus niger*, *in vitro*). Mediul de cultura utilizat pentru creșterea și izolarea fungilor de pe materialele din lemn: mediu Sabouraud solid (g/l): peptone- 10; glucoza- 40; agar- 15. S-a folosit drept inocul o

suspensie realizată în apă fiziologică sterilă, cu o concentrație 1-3x10⁶ spori/mL dintr-o cultură fungică proaspătă de 4 zile, dezvoltată pe mediu solid PDA (Scharlau, peptonă- 4; glucoză- 20; agar- 15 (g/l)). Plăcile Petri cu mediu steril Sabouraud au fost însămânțate în pânză cu un tampon steril. Ulterior în centrul plăcii Petri a fost plasată proba, reprezentată de fragmentul de lemn tratat, iar în paralel a fost testat un martor, reprezentat de un fragment de lemn netratat. Plăcile Petri au fost incubate până la 5 zile, la temperatura de 28 °C. În acest interval de timp plăcile au fost observate și fotografiate, evaluându-se vizual absența sau prezența creșterii tulpinii de *Aspergillus niger* pe suprafața probelor de lemn. După 48 h, tulpina s-a dezvoltat, dar nu a acoperit suprafața materialului tratat, ceea ce confirmă faptul că tratamentul are activitate, împiedicând dezvoltarea miceliului pe suprafața acestuia, în timp ce, în cazul materialului netratat tulpina a acoperit suprafața lemnului, figura 2 Creșterea fungică pe lemnul de stejar netratat și tratat. De asemenea, compoziția utilizată pe suprafața lemnului a influențat semnificativ pigmentarea tulpinii, comparativ cu proba netratată. După trei zile, în cazul lemnului de stejar netratat s-a observat că tulpina a crescut și s-a dezvoltat atât în jurul probei, cât și pe suprafața acesteia, iar în cazul lemnului de stejar tratat cu compoziția obținută creșterea tulpinii a fost semnificativ inhibată, acesta dezvoltându-se ușor în jurul lemnului de stejar, dar nu și pe suprafața acestuia.

Testele mecanice: Măsurătorile rezistenței mecanice exprimate prin determinarea numărului de recul pentru probele netratate și tratate au fost înregistrate cu un ciocan Silver Schmidt Proceq, tip L, cu energie de impact de 0,735 Nm, conform ASTM C805, **Standard test method for rebound number of hardened concrete**. *American Society for Testing and Materials West Conshohocken*, USA, 2013. S-au efectuat 10 măsurători pentru fiecare probă, ulterior fiind calculată media aritmetică. Rezistența la compresiune, exprimată în MPa, s-a calculat utilizând ecuația (1):

$$\text{Rezistența la compresiune} = 2.77 * e^{0.048*Q} \quad (1)$$

unde: 2,77- reprezintă constanta aparatului și Q- număr de recul.

Din punct de vedere mecanic, rezistența la compresiune a lemnului de stejar tratat crește considerabil, comparativ cu lemnul de stejar netratat. Figura 3 reprezintă Rezistența la compresiune a lemnului de stejar netratat și tratat.

Testele colorimetrice: Parametrii cromatici au fost determinați cu un colorimetru CR-410 Konica Minolta utilizând sistemul CIE L* a* b* (CIE 1986). S-au efectuat 3 determinări atât

pentru probele netratate ca referință, cât și pentru probele tratate și s-a făcut media aritmetică pe fiecare probă. Diferența totală de culoare s-a calculat conform ecuațiilor:

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

$$\Delta L_{\text{final}} = |Lx \text{ lemn tratat} - Lx \text{ martor}|$$

$$\Delta a_{\text{final}} = |ax \text{ lemn tratat} - ax \text{ martor}|$$

$$\Delta b_{\text{final}} = |bx \text{ lemn tratat} - bx \text{ martor}|$$

unde: ΔL este diferența de luminozitate, Δa este deviația cromatică a coordonatelor a^* : culoare roșie și verde, cu valori negative ale a^* pentru verde și valorile pozitive ale a^* pentru roșu și Δb este deviația cromatică a coordonatelor b^* : galben și albastru, cu valori negative ale b^* pentru albastru și valorile pozitive ale b^* pentru galben. Δb^* indică stabilitatea cromatică a materialului: dacă $\Delta b^* \leq 3$ materialul prezintă o stabilitate moderată, dacă $\Delta b^* > 3$ și ≤ 8 materialul este moderat stabil cromatic, iar dacă $\Delta b^* > 8$ materialul este instabil cromatic.

Figura 4 reprezintă variația parametrilor cromatici pentru lemnul tratat cu nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și dispersate în soluția de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat). Din graficul variației parametrilor cromatici se observă ca lemnul tratat își păstrează stabilitatea cromatică, variațiile de culoare având valori mai mici decât 3, ceea ce confirmă că, după tratament, materialul prezintă o stabilitate cromatică moderată. De asemenea, valoarea calculată pentru ΔE este mai mică de 3, ceea ce înseamnă că tratamentul este abia sesizabil pe suprafața lemnului.

Hidrofobicitatea materialelor: s-a investigat prin analiza unghiului de contact astfel, proba a fost plasată pe o suprafață dreaptă, iar apoi 6 μ l de apă distilată au fost picurați într-un singur punct pe suprafața probei. După ce picătura a ajuns în contact cu suprafața materialului, au fost efectuate fotografiile la o distanță de 5 cm, din 15 în 15 secunde, timp de 1 minut, pentru a calcula unghiul de contact la momente diferite. Unghiul de contact a fost calculat conform lucrării publicate de Lamour, G., Hamraoui, A., Buvailo, A., et al., **Contact angle measurements using a simplified experimental setup**. *Journal of chemical education*, 87(12), 1403-1407, 2010, folosind pluginul DropAnalysis din programul ImageJ.

Hidrofobicitatea materialului dată de compoziția de tratare crește și rămâne constantă după tratamentul aplicat pe suprafața lemnului de stejar. Valoarea unghiului de contact calculat la un minut după ce picătura a atins suprafața lemnului de stejar tratat este de patru ori mai mare, comparativ cu valoarea unghiului de contact calculat pentru lemnul de stejar netratat, figura 5

Variația unghiului de contact pentru lemnul de stejar netratat și tratat în decurs de un minut. Dacă lemnul netratat își micșorează unghiul de contact de la 160° la 40°, cel tratat cu soluția prezentată în această invenție își păstrează unghiul de contact la valoarea inițială, fapt ce denotă hidrofobicitatea suprafeței și imposibilitatea apei de a penetra stratul aplicat de consolidant.

Avantajele invenției sunt:

- Îmbunătățirea proprietăților mecanice ale lemnului, prin prezența nanotuburilor de carbon cu pereți multipli care prezintă avantajul că au proprietăți mecanice superioare, odată aplicate pe suprafața acestuia.
- Îmbunătățirea și prelungirea semnificativă a activității antimicrobiene și antifungice a lemnului, prin prezența nanoparticulelor de oxid de zinc prezente pe suprafața nanotuburilor.
- Obținerea unei suprafețe superhidrofobe prin dispersarea nanocompozitului în soluția de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat), biodegradabilă în timp.
- Utilizare rapidă și ușoară a compoziției obținute.
- Soluții prietenoase mediului înconjurător și a omului.
- Utilizare în consolidarea și restaurarea pieselor/artefactelor din lemn întrucât nu modifică culoarea, crește rezistența mecanică și oferă protecție antimicrobiană și antifungică.
- Aplicabilitate ușoară și simplă de realizat.
- Păstrarea compoziției până la utilizarea acesteia pentru o perioadă lungă în recipiente ermetice închise.

Exemplu de realizare a invenției: 0.5 g de nanotuburi de carbon cu pereți multipli, au fost adăugate la o soluție apoasă de $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$, 0.5 g în 20 mL apă distilată, iar soluția rezultată a fost menținută în baie cu ultrasunete pentru 2 ore, la temperatura camerei. Ulterior, s-a adăugat 0.5 g acid citric și 5 mL soluție de etilen glicol, iar amestecul a fost omogenizat prin agitare magnetică timp de 2 h, la temperatura camerei, cu ajustarea pH-ului la 7 prin picurare de NH_4OH . Produsul rezultat a fost uscat la temperatura de 80 °C, timp de 8 h și apoi calcinat la 300 °C pentru 3 ore pentru a obține nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc, ulterior compozitul a fost mojarat. La o soluție polimerică obținută prin dizolvarea a 1.6 g poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) în 70 mL de cloroform într-o instalație de refluxare, la temperatura de 60 °C, timp de 6 h, a fost adăugată o soluție formată din 0.16 g nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și 10

mL de cloroform obținută prin sonicare timp de 1 h la temperatura camerei, se obține o compoziție de culoare închisă de MWCNT_ZnO+PHBHV care poate fi păstrată în recipient închis ermetic până la utilizarea acesteia.

După ce suprafața lemnoasă a probelor a fost curățată de praf cu o pensulă moale s-a aplicat tratamentul cu compoziția de MWCNT_ZnO+PHBHV pe suprafața pieselor din lemn de stejar, prin pensulare în trei straturi realizându-se un strat de 5...10 μm . Piesele se lasă să se usuce la temperatura camerei și se depozitează într-o încălțată cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă de 20...25 °C. În cazul pieselor de dimensiuni mai mari se poate realiza tratarea suprafețelor cu MWCNT_ZnO+PHBHV prin pulverizare.

COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ ȘI ANTIFUNGICĂ PENTRU CONSERVAREA ARTEFACTELOR DE LEMN, ȘI PROCEDEU DE UTILIZARE

Revendicări

1. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn, obiectelor de lemn, **caracterizată prin aceea că** se compune din 1,1...2,44% poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) și 0,05...0,24% nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxide de zinc, procente raportate la masa totală a compoziției, dispersate în 97,32 ... 98,85% solvent clorurat, polar, de preferință cloroform.
2. Compoziție antimicrobiană și antifungică pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn, obiectelor de lemn **caracterizată prin aceea că** inhibă dezvoltarea tulpinilor microbiene *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25324, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Candida albicans* ATCC 10231 și a tulpinilor fungice *Aspergillus niger* de pe suprafețele materialelor din lemn și îmbunătățește proprietățile mecanice ale lemnului cu păstrarea cromaticii naturale.
3. Nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc pentru obținerea compoziției antimicrobiene și antifungice pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn, obiectelor de lemn conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** se obțin din nanotuburi de carbon cu pereți multipli într-o soluție apoasă în care se află o cantitate de $ZnNO_3 \cdot 6H_2O$ egală cu cantitatea nanotuburilor, care este menținută în baie cu ultrasunete timp de 1,2... 2,5 h la temperatura camerei, după care se adaugă o cantitate de acid citric egală cu cantitatea nanotuburilor și o soluție de etilen glicol, amestecul se omogenizează prin agitare magnetică timp de 2... 3h, la temperatura camerei, cu menținerea pH-ului la 7 prin picurare de NH_4OH urmat de uscarea la temperatura de 75...85°C, timp de 6...9 ore, apoi se calcinează la temperatura de 270...300 °C pentru 3...4 ore, urmată de mojararea produsului, rezultând nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc-MWCNT_ZnO.
4. Procedeu de obținere a compoziției antimicrobiene și antifungice pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn, obiectelor de lemn, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția polimerică de poli(3-hidroxi-butirat-co-3-hidroxi-valerat) în cloroform, obținută într-o instalație de refluxare, la temperatura de 60°C, timp de 6 h, se amestecă cu o soluție

formată din nanotuburi de carbon cu pereți multipli decorate cu nanoparticule de oxid de zinc și cloroform prin sonicare timp de 1 h, la temperatura camerei obținându-se o compoziție de culoare închisă de MWCNT_ZnO+PHBHV care poate fi păstrată în recipiente închise ermetic până la utilizarea acesteia.

5. Procedeu de utilizare a compoziție antimicrobiene și antifungice pentru protejarea și conservarea artefactelor de lemn, obiectelor de lemn, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** după curățarea obiectului, piesei de tratat se realizează straturi de compozit de grosime de 5...10 μm prin pensulare sau pulverizare urmat de uscarea în aer liber și depozitarea într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă de 20...25 °C.

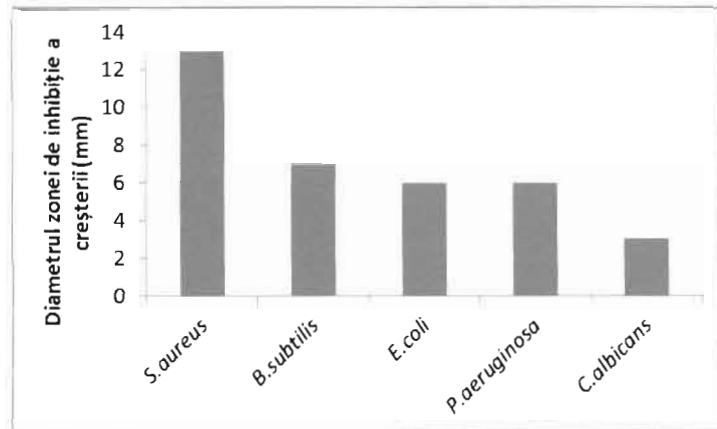


Figura 1 Diametrul zonei de inhibiție a creșterii pentru compoziția obținută

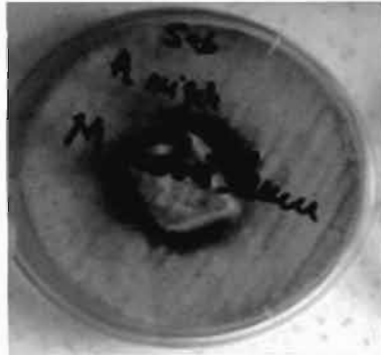
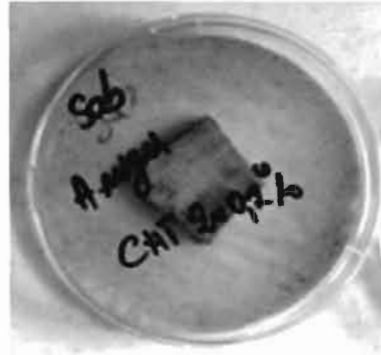
A. Niger, 48 h**Probă netratată****Probă tratată cu
MWCNT_ZnO+
PHBV**

Figura 2 Creșterea fungică pe lemnul de stejar netratat și tratat

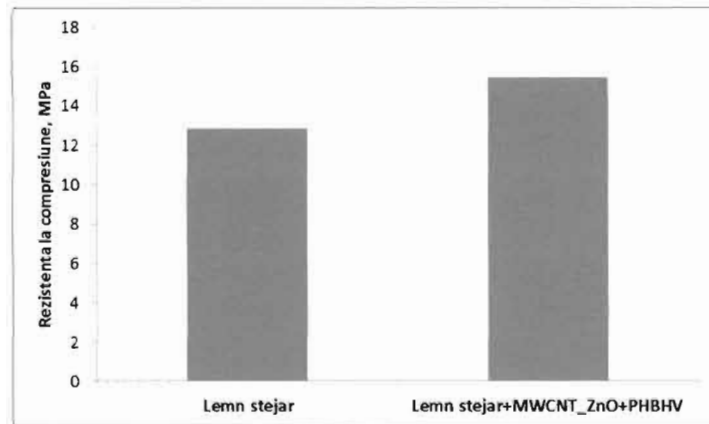


Figura 3. Rezistența la compresiune a lemnului de stejar netratat și tratat

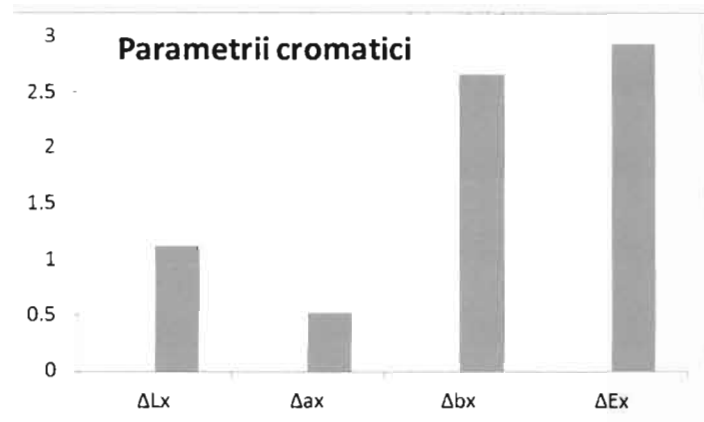


Figura 4. Variația parametrilor cromatici pentru lemnul de stejar tratat cu MWCNT_ZnO+PHBHV

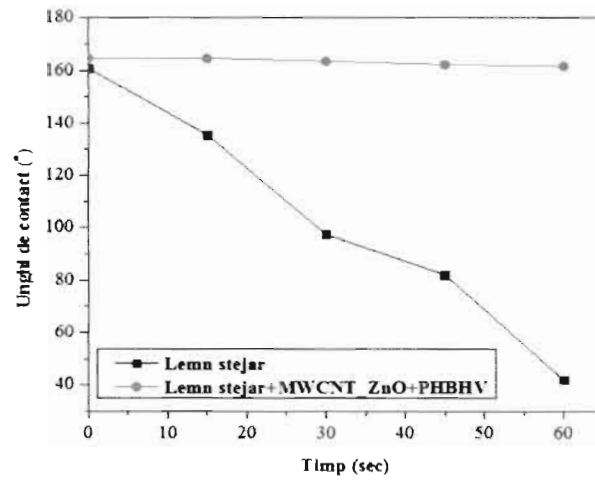


Figura 5. Variația unghiului de contact pentru lemnul de stejar netratat și tratat în decurs de un minut