



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00117

(22) Data de depozit: 17/03/2021

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

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE ÎN
CONSTRUCȚII, URBANISM ȘI
DEZVOLTARE TERITORIALĂ DURABILĂ
"URBAN - INCERC", ȘOS. PANTELIMON
NR.266, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• HEGYI ANDREEA-CRISTINA,
STR.BUCIUM NR.5, BL.D3, SC.3, ET.3,
AP.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• GREBENIȘAN ELVIRA, ALEEA BORSEC,
NR.4, SC.3, ET.6, AP.116, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;

• LĂZĂRESCU ADRIAN VICTOR,
PIAȚA ABATOR, BL.C2, SC.1, AP.3,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• SZILAGYI HENRIETTE, STR. ARINILOR
NR.11, BL.H1, SC.1, ET.7, AP.25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
• MEIȚĂ VASILE, CALEA CĂLĂRAȘILOR
NR. 174, BL. 58, ET. 7, AP. 19, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SANDU MIHAELA, STR.VALEA LUI MIHAI,
NR.2, BL.A3, SC.E, AP.61, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BAERĂ CORNELIA, STR.PARIS NR.2,
ET.5, AP.19, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A COMPOZITELOR
CEMENTOASE PE BAZĂ DE CIMENT PORTLAND ALB,
RESPECTIV A ELEMENTELOR DE PLACARE,
CU CAPACITATE DE AUTOCURĂȚARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a mortarului, a microbetonului și a elementelor de placare, toate trei produsele având capacitate de autocurățare. Procedeul de realizare conform invenției utilizează ca materii prime ciment Portland alb CEM I 52, 5R, agregate naturale de râu cu granulația maximă de 8 mm, nanoparticule de TiO_2 AEROXIDE - TiO_2 - P - 25, apă, aditiv superplastifiant/puternic reducător de apă Master Glenium 27, fibre PP RoNet 19 mm și RoWhite 6 mm. Mortarul conform invenției prezintă, la 28 zile de la turnare, o densitate aparentă în stare uscată cuprinsă între 2300...2350 kg/m^3 , adsorbție de apă maxim 6%, rezistență la întindere prin încovoiere de minim 10 N/mm^2 și rezistență la compresiune de minim 50 N/mm^2 . Microbetonul conform invenției prezintă, la 28 zile de la turnare, o densitate aparentă în stare uscată cuprinsă între 2250...2360 kg/m^3 , adsorbție de apă maxim 6%, rezistență la întindere prin

încovoiere de minim 8,3 N/mm^2 și rezistență la compresiune de minim 60 N/mm^2 . Elementele de placare conform invenției sunt realizate din microbetonul cu capacitate de autocurățare și prezintă următoarele caracteristici fizico - mecanice la 28 zile după turnare: formă și dimensiuni variabile în funcție de caracteristicile tiparului, cu dimensiunea maximă a laturii de 500 ± 5 mm, grosimea minimă egală cu 3 x dimensiunea cea mai mare a granulei de agregate naturale, densitatea aparentă în stare uscată este cuprinsă între 2250...2360 kg/m^3 , rezistență la întindere prin încovoiere de minim 6 N/mm^2 , elementele de placare prezentând și rezistență la îngheț - desgheț și la acțiunea factorilor de mediu.

Revendicări: 4
Figuri: 5



Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare

Invenția se referă la un *Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare*, utilizând ca materii ciment Portland alb, CEM I 52,5R, alb, apă, adaos de nanoparticule de TiO₂ AEROXIDE-TiO₂-P-25 și agregate naturale de râu cu dimensiunea maximă de 8 mm, aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27, fibre PP RoNet 19 mm și fibre RoWhite 6 mm, destinat realizării finisării prin tencuire și a elementelor de placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

Prin *Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare* se obține un material de tip compozit, cu capacitate de auto-curățare și elemente finite, de forma unor plăci, destinate utilizării la realizarea de finisaje sub formă de acoperiri prin placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora.

Compozitul cementos pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare este un material care, în funcție de dimensiunea maximă a granulelor de agregat utilizată, poate fi caracterizat ca mortar cementos plastic (agregatele naturale au dimensiunea maximă 4 mm) sau microbeton (agregatele naturale au dimensiunea maximă 8 mm).

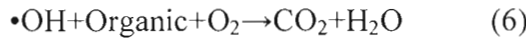
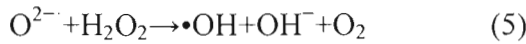
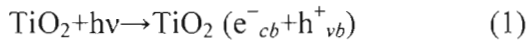
Elementele de placare din microbeton pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare sunt elemente prefabricate, gata pentru pus în operă, a căror structură este formată dintr-o matrice de liant cementos cu aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă, în care sunt înglobate nanoparticule de TiO₂, agregate naturale de râu cu granula maximă de 8 mm și armare dispersă cu fibre PP RoNet 19 mm și fibre RoWhite 6 mm.

Principala particularitate a *Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare* este de stabilire a condițiilor și de identificare a posibilităților de realizare practică a unui material de tip compozit cementos care are capacitate ca, sub acțiunea incidenței razelor UV din componența luminii solare, sau a radiației UV artificială, prin fotoactivarea nanoparticulelor de TiO₂, să inițieze reacții de descompunere a moleculelor organice de dimensiuni mari în molecule mici, ușor de îndepărtat sub acțiunea apei de ploaie. Concomitent, acest compozit cementos are capacitatea de eficientizare a spălării substanțelor poluante și de murdărie de pe suprafața sa prin gradul deosebit de mare de hidrofilitate pe care îl prezintă în urma fotoactivării nanoparticulelor de TiO₂. Totodată, compozitul cementos cu capacitate de auto-curățare contribuie la reducere a poluării prin oxidarea

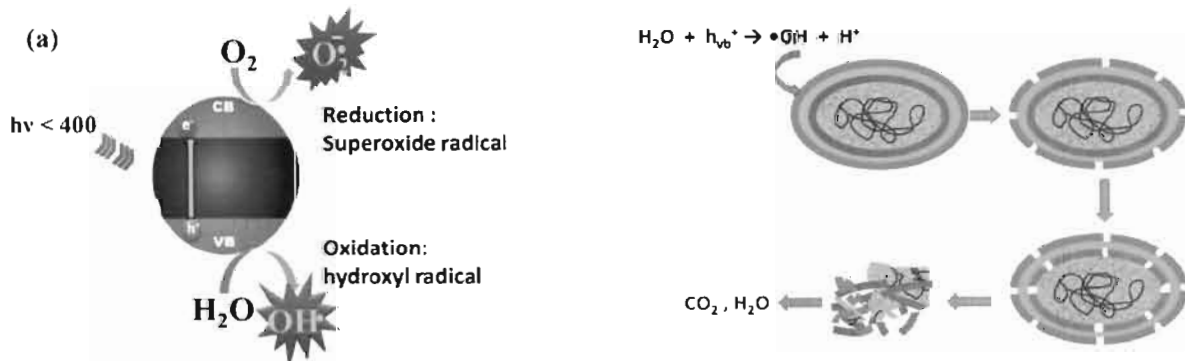
substanțelor gazoase poluante de tipul oxizilor NO_x, SO_x la oxizi inofensivi. Nu în ultimul rând, acest material are capacitatea de inhibare a dezvoltării biofilmelor de mușgaiuri și bacterii care, altfel, ar contribui substanțial la degradarea suprafeței construcțiilor și ar crea un aspect inestetic.

Mecanismul care stă la baza creșterii hidrofilității suprafețelor compozite cementoase cu conținut de nanoparticule de TiO₂, în condiții de expunere la acțiunea razelor UV poate fi explicat pe baza creșterii grupărilor hidroxil (OH⁻), fenomen identificat prin spectroscopie RX, spectroscopie IR sau rezonanță magnetică nucleară și prezentat schematic în Figura 2 [1-6]. Tranziția suprafeței, sub influența radiației UV, într-o stare termodinamică metastabilă este rezultatul coexistenței formelor de apă moleculară și disociată. În general, dioxidul de titan fiind un semiconductor cu un decalaj de bandă de aproximativ 3,0 eV, în prezența luminii UV a cărei lungime de undă este în jur de 400 nm, prin absorbția de energie, generează electroni (e⁻) și goluri (h⁺), Ecuația 1. Electronii tind să reducă cationul Ti(IV) la ionul Ti(III), Ecuația 2, iar golurile oxidează anionii O₂⁻, conform Ecuația 3. Acest proces va elibera oxigenul dând naștere la vacanțe pe suprafața dioxidului de titan, vacanțe care dau posibilitatea legării moleculelor de apă cu eliberarea grupărilor hidroxil (OH⁻). Capacitatea de oxidare a golurilor (h⁺) fiind mai mare decât capacitatea de reducere a electronilor (e⁻), iar pe suprafața fotocatalizatorului existând un strat de molecule de H₂O adsorbite, se formează grupări hidroxil (OH⁻). Aceste grupări hidroxil fiind puternic oxidante, reacționează cu moleculele de natură organică producând radicali liberi de tip peroxil, care vor reacționa cu oxigenul molecular într-o înlănțuire de reacții până la produșii finali CO₂ și H₂O. Pe de altă parte electronii (e⁻) reduc oxigenul la radicalul liber O₂⁻ care va reacționa cu moleculele de peroxil rezultate pe parcursul reacției dintre grupările hidroxil și moleculele organice, conducând în final tot la o înlănțuire de reacții până la produșii finali CO₂ și H₂O [1-6], ca reacție generală putând fi scrisă Ecuația 4. În cazul suprafețelor compozite cementoase cu conținut de TiO₂, literatura de specialitate indică [1-6] și faptul că golurile fotogenerate (h⁺) determină creșterea lungimii legăturilor din cadrul rețelei de TiO₂, aducând suprafața într-o stare metastabilă care permite adsorbția apei moleculare, simultan cu formarea de noi grupări hidroxil și eliberarea unui proton. Cercetările consideră că aceste grupări hidroxil generate sunt mai puțin stabile din punct de vedere termodinamic, prin urmare suprafața va permite aplatizarea picăturii de apă pentru a acoperi o zonă mai mare în scopul stabilizării [1-6].

Mecanismul de bază al procesului de auto-curățare și distrugere a microorganismelor caracteristic suprafețelor cementoase cu conținut de nanoparticule de TiO₂ poate fi sintetizat în următoarea succesiune de reacții:



În 1985, Matsunaga și colab. a demonstrat mecanismul fotocatalitic de ucidere a celulelor microbiene din *Saccharomyces cerevisiae* (drojdie), *Lactobacillus acidophilus* și *Escherichia coli* (bacterii) și *Chlorella vulgaris* (alge verzi) în apă [7]. În prezent se cunoaște că, cu energie furnizată mai mare decât diferența de bandă de valență a TiO_2 (energia furnizată de radiația UV), sunt generate perechi de electroni (e^-) și goluri (h^+), care, reacționează cu O_2 și H_2O formând radicali anionici ($\text{O}_2^{\cdot -}$) și (OH). Aceste specii oxidative (h^+ , $\text{O}_2^{\cdot -}$ și (OH)) sunt toate extrem de reactive, contribuind la distrugerea celulelor microorganismelor [8]. Mecanismul de distrugere al microorganismelor este reprezentat schematic în Figura 1.



a). reprezentare schematică a răspunsului fotocatalitic al TiO_2 la acțiunea UV

b). reprezentare schematică a mecanismului de distrugere a bacteriilor în prezența TiO_2

Fig. 1. Mecanismul de distrugere al microorganismelor

Materiile prime utilizate pentru realizarea compozitului cementos cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland sunt: Ciment alb CEM I 52,5R, nanoparticule de TiO_2 AEROXIDE- TiO_2 -P-25, agregate naturale de râu cu granulatia maximă de 8 mm, aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27, apă și fibre PP RoNet 19 mm și fibre RoWhite 6 mm.

În prezent, aceste materiale sunt în curs de dezvoltare, cercetările fiind încurajate preponderent de nevoia de identificare a materialelor așa-numite "inteligente", cu durabilitate

ridicată, eficiente din punct de vedere performanțe – costuri. Situația mondială, cu zone cu aglomerare urbană, care suferă de poluare dar care, în cazul de față, prezintă avantajul disponibilității a unor suprafețe foarte mari de elemente construite, expuse pe toată durata zilei acțiunii razelor solare, favorizează continuarea cercetărilor în vederea unor astfel de materiale care, pe lângă faptul că oferă rezistență, siguranță și durabilitate în exploatare, pot contribui continuu și fără efort suplimentar din partea populației, la reducerea poluării.

În brevetul de invenție cu numărul RO116243 B se face referire la o compoziție de acoperire, cu rol antibacterian și antifouling care, însă, nu este o compoziție cementoasă și pe bază de compuși organici și care se utilizează ca un produs de acoperire peliculară.

În brevetul de invenție cu numărul RO132483 B1 se face referire la un compozit polimeric antibacterian pe bază de elastomer siliconic și nanoparticule de ZnO și TiO₂, care, deși se bazează pe efectul fotocatalitic al TiO₂, este de natură elastomerică și este destinat industriei alimentare, farmaceutice, medicale.

În brevetul de invenție cu numărul RO128205 B1 se face referire la un procedeu de obținere, din micro și nanocompozite dar cu geluri polimerice, a spumelor ceramice utilizate pentru depoluarea gazelor din centrale termice.

În brevetul de invenție cu numărul RO111927 B1 se face referire la un mortar pe bază de ciment Portland, dar fără să fie indicată capacitate de autocurățare și în compoziția căruia se utilizează agregat organic de conifere, mineralizat.

În brevetul de invenție cu numărul RO111928 B1 se face referire la un beton ușor / semiușor pe bază de ciment Portland, dar fără să fie indicată capacitate de autocurățare și în compoziția căruia se utilizează agregat organic de conifere, mineralizat.

În brevetul de invenție cu numărul RO127668 B1 se face referire la un sistem de placare a pereților interiori și/sau exteriori ai imobilelor, domeniul de utilizare fiind cel al construcțiilor, modul de punere în operă specificându-se ca fiind mecanic, fără utilizare de adeziv, iar capacitatea de autocurățare nefiind indicată ca o caracteristică a sistemului.

În brevetul de invenție cu numărul RO125014 B1 se face referire la o compoziție pentru elemente de construcție fonoabsorbante și termoizolante, utilizate în construcții civile și industriale, pe bază de ipsos alfa, de modelaj; calcit micronizat; var deshidratat; ciment alb; granule de polistiren expandat sau de perlit expandat; întârziatori de priză; pulberi de oxizi și coloranți, fără însă să fie specificată capacitate de autocurățare fotocatalizată.

În brevetul de invenție cu numărul RO107927 B1 se face referire la un procedeu de obținere a unor plăci minerale utilizate în domeniul construcțiilor civile, industriale și în industria mobilei, dar realizate pe bază de material lemnos și zgură, fără a fi specificată capacitate de autocurățare fotocatalizată.

În brevetul de invenție cu numărul RO113977 B1 se face referire la un procedeu de obținere a unor plăci decorative pentru pereți și pardoseli de clădire, dar, realizate pe bază de materii prime organice și fără a fi specificată capacitate de autocurățare fotocatalizată.

În brevetul de invenție publicat cu numărul CN108250858/2018 se face referire la o compoziție de realizare a suprafețelor cu capacitate de autocurățare, dar, având ca materii prime de bază compuși organici și cu dezvoltarea unei performanțe de superhidrofobitate, spre deosebire de mecanismul de superhidrofilitate pe care îl dezvoltă materialele cementoase (de natură anorganică), care fac obiectul acestei solicitari de brevet de invenție.

În brevetul de invenție publicat cu numărul DE000010233829/2004 se face referire la un procedeu de obținere a unor suprafețe cu capacitate de autocurățare, dar printr-o tehnologie de pulverizare a nanoparticulelor pe suprafață, fără includerea lor în masă și cu inducerea unei capacități de superhidrofobizare a suprafeței și destinată cu totul unui alt domeniu de utilizare decât industria construcțiilor.

În brevetul de invenție publicat cu numărul GB1433234/1976, regăsită și în înregistrările DE000002414615, FR2223320 și IT1005780, se face referire la o compoziție destinată realizării unor acoperiri cu capacitate de autocurățare, dar fără conținut de nanoparticule de TiO_2 .

În brevetul de invenție publicat cu numărul EP1638904/2006, regăsită și în înregistrările AU2003218606, CA2542520, US20070275168 și WO/2004/080918, se face referire la o tehnică de depozitare a unor nanoparticule pe suprafețe ceramice, spre deosebire de tehnica de introducere în masă a nanoparticulelor în compozitele cementoase care fac obiectul acestei solicitări.

În brevetul de invenție publicat cu numărul EP0869156/1998, se face referire la un proces de superhidrofilizare și inducere a efectului de autocurățare a suprafeței compozite prin depunerea pe suprafață a unei acoperiri pe bază de titan.

În brevetul de invenție publicat cu numărul CN109880475/2019, se face referire la un produs de tip vopsea de exterior care determină formarea unei pelicule cu capacitate de autocurățare dar și cu performanțe de izolare termică, fără a se specifica utilizarea în compoziție a nanoparticulelor de TiO_2 . În mod similar, în documentele US20080221009/2008, US20090018249/22009 și CN108467646/2018 se face referire la produse destinate acoperirii peliculare, de tip vopsea, a căror pelicule după aplicare și uscare, au capacitate de autocurățare. Nu se face referire la materiale compozite cementoase.

În brevetul de invenție publicat cu numărul US20180290927/2018, se face referire la un beton cu densitate redusă și rezistențe crescute, cu capacitate de autocompactare, fără a fi indicată capacitate de autocurățare.

În brevetul de invenție publicat cu numărul US20060014050/2009, se face referire la un tratament de substrat printr-o acoperire cu capacitate de autocurățare, realizată cu conținut de TiO_2 ,

principala diferență fiind aceea că se prezintă o acoperire, nu un compozit cementos de sine stătător, care poate fi utilizat la realizarea unor produse semifabricate (plăci), deși domeniul de utilizare este același, de finisare / protecție a pereților construcțiilor. 14

Cu toate că în documentele prezentate mai sus există elemente comune cu **Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare** - în general, sunt următoarele diferențe majore: efect de autocurățare obținut prin superhidrofobizarea suprafeței, domeniul de utilizare altul decât construcțiile, produse sau tehnologii pe bază de compuși organici, lipsa nanoparticulelor de TiO_2 sau, în cazul compozitelor anorganice, cementoase, lipsa capacității de autocurățare ca urmare a efectului indus fotocatalitic de nanoparticulele de TiO_2 .

Scopul acestei invenții este de a oferi o soluție completă și prietenoasă cu mediul pentru realizarea de materiale specifice și elemente de placare din materiale de construcții alternative, cu impact redus asupra mediului din punct de vedere a duratei de viață și a costurilor de întreținere și exploatare și chiar cu impact pozitiv asupra mediului, din punct de vedere al impactului asupra reducerii poluanților atmosferici, a consumului de substanțe (vopsele, produse de acoperire peliculară sau detergenți) destinate finisării, renovării și întreținerii suprafețelor construcțiilor, la interiorul și/sau exteriorul acestora.

Inovativitatea acestei invenții constă în valorificarea potențialului local prin dezvoltarea de compoziții noi de materiale cu capacitate de auto-curățare și proiectarea specifică a compozițiilor potrivite pentru realizarea elementelor prefabricate pentru placare cu caracteristici fizico-mecanice satisfăcătoare domeniului de utilizare preconizat.

Problema pe care o rezolvă acest **Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare**, prin concepți sa, este oferirea unei posibilități de realizare a unui material care are capacitate de auto-curățare, sub efectul radiației luminoase solare sau a radiației UV artificiale, care permite păstrarea timp îndelungat a aspectului estetic al clădirilor, reduce gradul de degradare al acestora datorat coroziunii prin atacul microorganismelor, permite realizarea unor suprafețe sigure pentru populație, din punct de vedere al gradului redus de contaminare cu microorganisme, concomitent cu capacitatea de a contribui la reducerea poluării atmosferice prin reducerea concentrației de oxizi de tip NO_x , SO_x și a poluării apei și solului prin reducerea substanțială a necesității de utilizare a substanțelor utilizate pentru curățarea, întreținerea și mentenanța suprafețelor construcțiilor. Prezenta solicitare este fundamental motivată pe necesitatea, identificată atât la nivel global, cât și la nivel național, de a implementa principiile unei dezvoltări durabile, cu consum sustenabil a resurselor, de identificare a posibilităților și de realizare așa-numitelor "materiale inteligente", în contextul ecologic mondial de reducere drastică a efectelor cu caracter nociv referitor la poluarea,

destabilizarea ecosistemelor, încălzirea globală și toate elementele conexe acestora. În acest sens prezenta propunere abordează cercetarea în profunzime a potențialului valorificării capacității de auto-curățare și auto-igienizare datorat reacțiilor fotocatalitice induse de nanoparticulele de TiO_2 din matricea compozită cimentoasă.

Dificultatea realizării microbetonului cu capacitate de auto-curățare constă în următoarele:

- introducerea nanoparticulelor de TiO_2 în matricea compozită cimentoasă, prin gradul mare de absorbție a apei pe care îl prezintă, induce modificări asupra lucrabilității compozitului proaspăt, asupra raportului apă / ciment, asupra timpului de priză etc. necesitând o gestionare bine stabilită a concentrației de nanoparticule, astfel încât să nu fie afectate posibilitatea de turnare în matriță precum și aspectul, performanțele fizico-mecanice și de durabilitate ale produsului finit.
- introducerea nanoparticulelor de TiO_2 în matricea compozită cimentoasă se dovedește utilă din punct de vedere al inducerii efectului de auto-curățare, pe de o parte, dar depășirea unui prag maxim admisibil al raportului nanoparticule / ciment se poate dovedi dăunătoare din punct de vedere a modificării caracteristicilor compozitului cimentos și / sau din punct de vedere a costurilor.
- nevoia de păstrare a unor parametrii optimi de lucrabilitate induc necesitatea utilizării unui aditiv sau a unui complex de aditivi specifici preparării betonului.
- armarea dispersă, deși benefică din punct de vedere a performanțelor fizico-mecanice și de durabilitate ale produsului finit, induce, de asemenea, probleme privind gestionarea raportului apă/ciment, ca urmare a capacității proprii de absorbție a apei a fibrelor, prin aceasta reducându-se cantitatea de apă disponibilă reacțiilor de hidratare – hidroliză specifice cimentului.

Avantajele utilizării *Procedului de realizare a compozitelor cimentoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare* sunt posibilitatea realizării unor lucrări de finisaj și elemente finite, semifabricate, destinate execuției finisajelor prin placare, la interiorul sau exteriorul clădirilor, comparabile ca performanțe fizico-mecanice și de durabilitate cu alte produse asemănătoare pe bază de ciment, dar cu performanțe excelente de auto-curățare, distrugere a microorganismelor și chiar depoluare. Aceste elemente prefabricate prezintă o suprafață netedă, lisă, fără fisuri, cu bune caracteristici estetice, cu hidrofilitate crecută care permite formarea “efectului de frunză de lotus”, cu absorbție redusă de apă în masă, rezistență la agenții de mediu și la atacul microorganismelor, De asemenea, compozitului cimentos cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb poate fi colorat în masă folosindu-se pigmenți minerali / anorganici obișnuiți pentru colorarea betonului clasic, obținându-se elemente cu suprafețe colorate uniforme, fără pete sau discontinuități de culoare, durabile în timp și sub acțiunea factorilor de mediu. Altfel spus, este foarte convenabil ca, printr-o simplă finisare prin acoperire cu compozit cimentos sau placare cu aceste elemente semifabricate, să fie obținute, pe

lângă un aspect estetic deosebit, siguranța unor suprafețe pe care nu se dezvoltă biofilme de mucegai, bacterii, alge, viruși etc. (mai ales în spații unde astfel de condiții sunt esențiale – instituții de învățământ, instituții medicale, instituții publice, clădiri cu utilizare în domeniul de alimentația publică, dar nu numai), care pot fi igienizate și decontaminate printr-o simplă expunere la soare sau la radiație UV artificială și care își păstrează această capacitate timp îndelungat chiar după îndepărtarea radiației luminoase și care, totodată, sunt performante din punct de vedere a durabilității, rezistenței fizico-mecanice și chimice.

12

Exemplu de realizare

Procedul de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare utilizează următoarele materii prime:

- I. ciment Portland alb CEM I 52,5R
- II. nanoparticule de TiO₂ AEROXIDE-TiO₂-P-25. Cantitatea de nanoparticule de TiO₂ introduse ca adaos, exprimată în procente masice în raport cu cantitatea de ciment, este de 1-5%.
- III. agregate naturale de râu cu granula maximă de 8 mm. Distribuția granulometrică a agregatelor naturale de râu este definită de realizarea amestecului în proporții masice de clasa granulometrică 0/4 mm : clasa granulometrică 4/8 mm cuprinse în intervalul 1:1 - 1:2.
- IV. aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27, dozaj de 5,2-5,8 kg/m³ compozit.
- V. fibre PP RoNet 19 mm, dozaj de 0,8-1,2 kg/m³ compozit.
- VI. fibre RoWhite 6 mm, dozaj de 0,24-0,32 kg/m³ compozit.
- VII. apă, raportul apă/ciment fiind de 0,40 – 0,55.

Tehnologia de preparare a compozitului cementos cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb constă în amestecarea controlată a materiilor prime componente, la o temperatură de (20±3)°C, în următoarele etape:

- **Realizarea mortarului** cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb:
 - dozare masică a materiilor prime: ciment Portland alb Ciment alb CEM I 52,5R, nanoparticule AEROXIDE-TiO₂-P-25, agregate naturale cu granulația maximă 4 mm (nisip poligranular) și apă. Cantitatea de nanoparticule de TiO₂ utilizată este de 1%-5% din cantitatea de ciment. Raportul apă / (amestec uscat realizat prin însumarea cantității de ciment și a cantității de nanoparticule) este de 0,40-0,55. Reducerea cantității de apă sau

creșterea lucrabilității în condiții de păstrare constantă a raportului apă / (amestec uscat realizat prin însumarea cantității de ciment și a cantității de nanoparticule) se poate realiza prin utilizarea superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27.

- amestecare uscată a cimentului cu nanoparticulele TiO_2 , 30 secunde, viteză 140 ± 5 rot/minut.
- amestecare mecanică cu apa (și aditivul, după caz), 30 minute, viteză 140 ± 5 rot/minut.
- adăugare nisip 30 secunde în amestecare, viteză 140 ± 5 rot/minut.
- amestecare 30 secunde, viteză 285 ± 10 rot/minut.
- pauza 60 secunde.
- amestecare mecanică 60 secunde, viteză 285 ± 10 rot/minut.

➤ Realizarea microbetonului pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare:

- realizarea amestecului de clase granulometrice 0/4 mm și 4/8 mm de agregate naturale de râu prin malaxare umedă, utilizând apa dozată.
- realizarea amestecului uscat de ciment și nanoparticule de TiO_2 .
- realizarea amestecului uscat de fibre PP.
- realizarea amestecului compozit prin malaxare umedă a amestecului de agregate naturale de râu + amestecului uscat de ciment și nanoparticule de TiO_2 + amestecului uscat de fibre PP și aditivului superplastifiant / puternic reducător de apă.

Tehnologia de realizare a elementelor de placare din microbeton pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare constă în

➤ Turnarea în tipare – după preparare conform celor prezentate anterior, microbetonul cu capacitate de auto-curățare proaspăt se toarnă în tipare metalice sau de polipropilenă, cu forme și geometrie uzuale pentru elementele de placare, care anterior au fost pregătite prin ungere cu material decofrant incolor (pentru a nu afecta aspectul, nuanța suprafeței produsului finit). Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) va fi de maxim 500 ± 5 mm. Indiferent de dimensiunile și forma tiparelor selectate, se vor asigura condițiile necesare pentru a se obține o grosime a produsului finit de minim 3 x dimensiunea maximă a granulei de agregat.

➤ Vibrarea - după turnarea în tipare, acestea se vibrează timp de 5 minute pentru omogenizare și eliminarea eventualelor bule de aer incluse în masa de microbeton cu capacitate de auto-curățare în procesul de preparare sau turnare.

➤ După turnarea în tipare, acestea se introduc într-o incintă de condiționare timp de 24 h, la temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ și $90 \pm 5\%$ umiditate relativă a aerului.

➤ După 24 de ore de condiționare, elementele de placare se decofrează, se finisează prin executarea eventualelor operații necesare de debavurare și se condiționează în continuare încă 27 zile, prin imersie în apă curată cu temperatura de $20\pm 3^{\circ}\text{C}$, în vederea definitivării reacțiilor de hidratare – hidroliză ale granulelor de ciment, respectiv atingerea maturității betonului.

➤ Depozitarea elementele decofrate și ajunse la vârsta de 28 de zile de la turnare se realizează pe paleți, în condiții de temperatură $20\pm 3^{\circ}\text{C}$ și $60\pm 5\%$ umiditate relativă a aerului, ferite de acțiunea directă a razelor solare, ploii, gerului sau altor condiții extreme de mediu, până la utilizare la realizarea lucrărilor de finisare prin placare a pereților construcțiilor. La atingerea acestei vârste, 28 de zile de la turnare, produsele îndeplinesc cerințele necesare punerii în operă facile și de durabilitate.

În Figura 2 este prezentat schematic fluxul tehnologic general pentru ***Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare.***

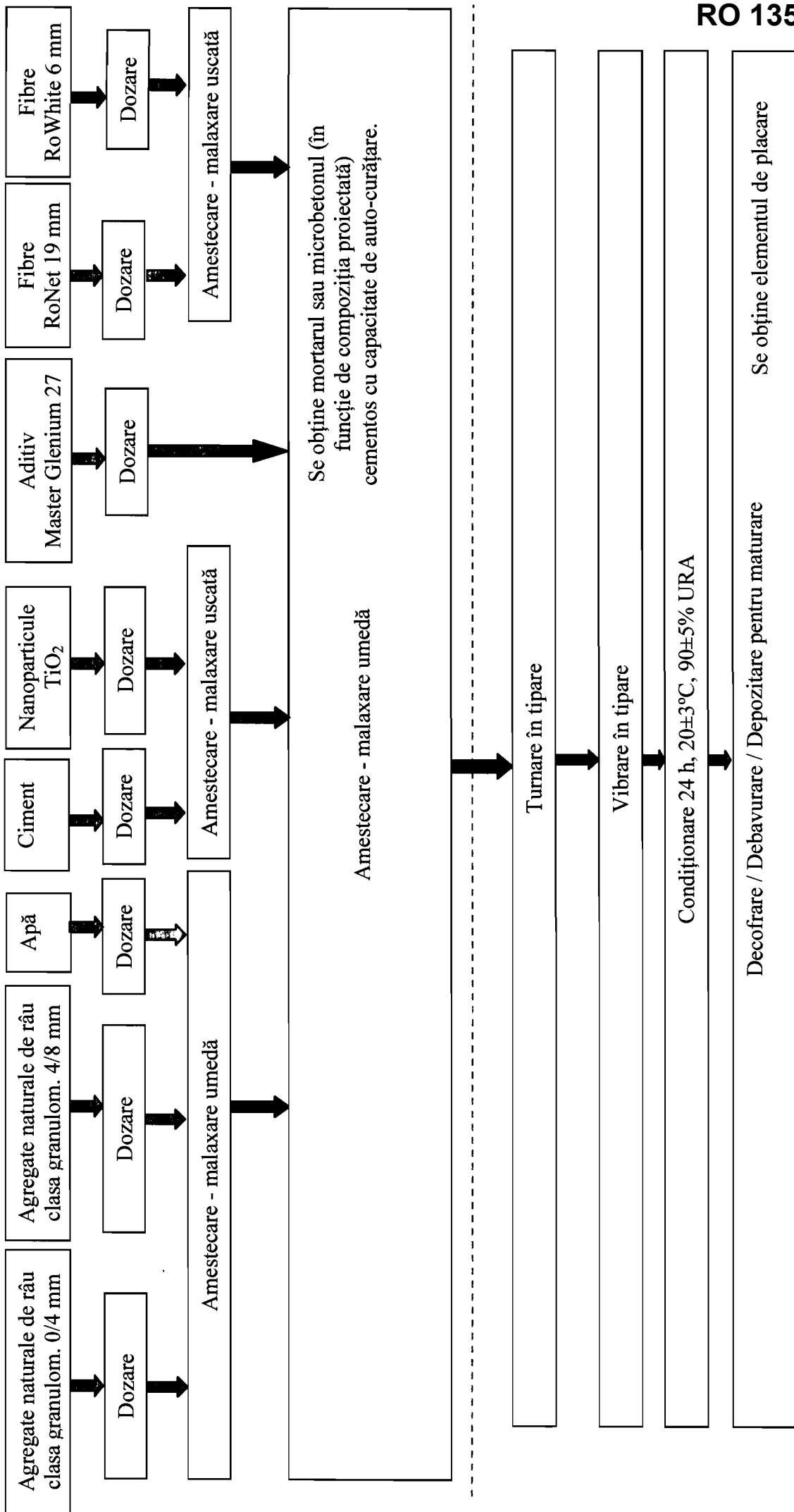


Fig. 2. Fluxul tehnologic pentru *Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare*

Punerea în operă a mortarului cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb se realizează fără dificultăți particulare, de către personal calificat pentru astfel de lucrări, prin aplicare pe suprafața construcțiilor, în mod similar cu modul de aplicare al oricărui mortar de tencuială, realizându-se operația de finisare prin tencuire.

Punerea în operă a elementelor de placare din microbeton cu capacitate de autocurățare se realizează fără dificultăți particulare, de către personal calificat pentru astfel de lucrări, în mod similar cu punerea în operă a elementelor de placare clasice din beton, utilizându-se adezivi pe bază de ciment.

Activarea capacității de autocurățare a suprafeței de mortar sau a elementelor de placare din microbeton cu capacitate de autocurățare se realizează prin simpla expunere a acestora la lumina solară, în cazul în care se execută finisarea / placarea suprafețelor de la exteriorul clădirilor, sau la o sursă de radiație UV cu lungime de undă în domeniul UVA, dacă se execută finisarea / placarea suprafețelor de la interiorul clădirilor. Unele cercetări au arătat că, până și expunerea la lumina unui bec de tip neon, utilizat în mod obișuit pentru iluminarea spațiilor interioare, este suficientă pentru fotoactivarea performanțelor induse de nanoparticulele de TiO_2 . Pe baza cercetărilor efectuate, se apreciază că, pentru obținerea unei capacități de auto-curățare bune și durabile pe parcursul a mai multor zile (4-5 zile chiar și în condiții de lipsire ulterioară a oricărei surse de radiație UV), este nevoie de expunere inițială timp de minim 4 ore. Trebuie menționat, de asemenea, faptul că această activare a capacității de auto-curățare se produce inclusiv pe durata operațiunilor de transport la locul de punere în operă și pe durata execuției operațiunilor efective de placare a suprafețelor construcțiilor, prin urmare, nu este necesară alocarea unui timp special destinat inducerii efectului de auto-curățare prin fotoactivare.

Mortarul cementos cu capacitate de autocurățare, la vârsta de 28 zile de la punere în operă, prezintă următoarele caracteristici fizico-mecanice și de aspect:

- Aspect - culoare albă sau colorată dacă la preparare au fost utilizați pigmenți coloranți special introduși în acest scop, aspect neted, fără fisuri.
- Densitate aparentă - 2300 - 2350 kg/m^3 .
- Absorbție de apă prin capilaritate - maxim $0,06 kg/m^2 * min^{0.5}$.
- Rezistența la compresiune, 28 zile – minim 50 N/mm^2
- Rezistența la încovoiere, 28 zile – minim 10 N/mm^2
- Permeabilitate la vapori de apă – coeficient de rezistență la vapori de apă maxim 80.
- Rezistența la îngheț-dezghet și la acțiunea factorilor de mediu.

Microbetonul pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare, la vârsta de 28 zile de la punere în operă, prezintă următoarele caracteristici fizico-mecanice și de aspect:

- Aspect - culoare albă sau colorată dacă la preparare au fost utilizați pigmenți coloranți special introduși în acest scop, aspect neted, fără fisuri.
- Densitate aparentă - 2250 - 2360 kg/m³.
- Absorbție de apă - maxim 6%.
- Rezistența la compresiune, 28 zile – minim 60 N/mm².
- Rezistența la încovoiere, 28 zile – minim 8,3 N/mm².
- Rezistența la îngheț-dezghet și la acțiunea factorilor de mediu.

Elementele de placare rezultate ca urmare a parcurgerii procesului tehnologic prezentat în diagrama din figura 3 sunt produse prefabricate care, la vârsta de 28 zile de la turnare, prezintă următoarele caracteristici fizico-mecanice și de aspect:

- Aspect - culoare albă sau colorată dacă la preparare au fost utilizați pigmenți coloranți special introduși în acest scop, aspect neted, fără fisuri.
- Forma - variabilă, în funcție de forma matriței.
- Dimensiuni - variabilă, în funcție de forma matriței. Dimensiunea laturii tiparului (lungime și / sau lățime) maxim 500±5 mm. Grosimea minimă egală cu 3 x dimensiunea maximă a granulei de agregat.
- Densitate aparentă - 2250 - 2360 kg/m³.
- Absorbție de apă - maxim 6%.
- Rezistența la încovoiere – minim 6 N/mm²
- Rezistența la îngheț-dezghet și la acțiunea factorilor de mediu.

În Figura 3 sunt prezentate, exemplificativ, fără a fi considerate restrictiv din punct de vedere al formei și dimensiunilor, elemente de placare realizate din microbeton cu capacitate de auto-curățare.

În Figura 4 sunt prezentate, exemplificativ, performanțele de autocurățare prin urmărirea recuperării gradului de alb pentru o epruvetă realizată din microbeton cu capacitate de auto-curățare, în condiții de pătare cu rodamina B (substanță organică frecvent utilizată ca puternic agent de colorare), pe o durată de timp de 6 zile, timp în care expunerea la radiața UV incidentă cu intensitatea de 860 lux a fost, cumulată, 72 ore.

În Figura 5 sunt prezentate, exemplificativ, epruvete realizate din microbeton cu capacitate de auto-curățare, expuse controlat la acțiunea mucegaiului de tip *Penicillium* sp., respectiv, *Aspergillus* sp., care, pe durata a 7 zile de la contaminare, au prezentat capacitatea de inhibare a

dezvoltării biofilmului pe suprafața lor. Chiar mai mult, se poate observa capacitatea de inhibare a dezvoltării biofilmului pe suprafața mediului nutritiv specific fiecărui tip de mușcăi în parte pe zona din imediată vecinătate, zonă corespunzătoare așa-numitului “halou de inhibiție”.

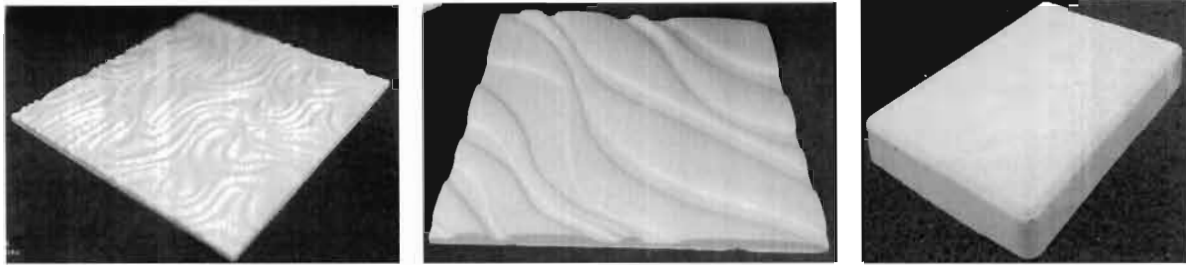


Fig. 3. Elemente de placare din microbeton cu capacitate de auto-curățare

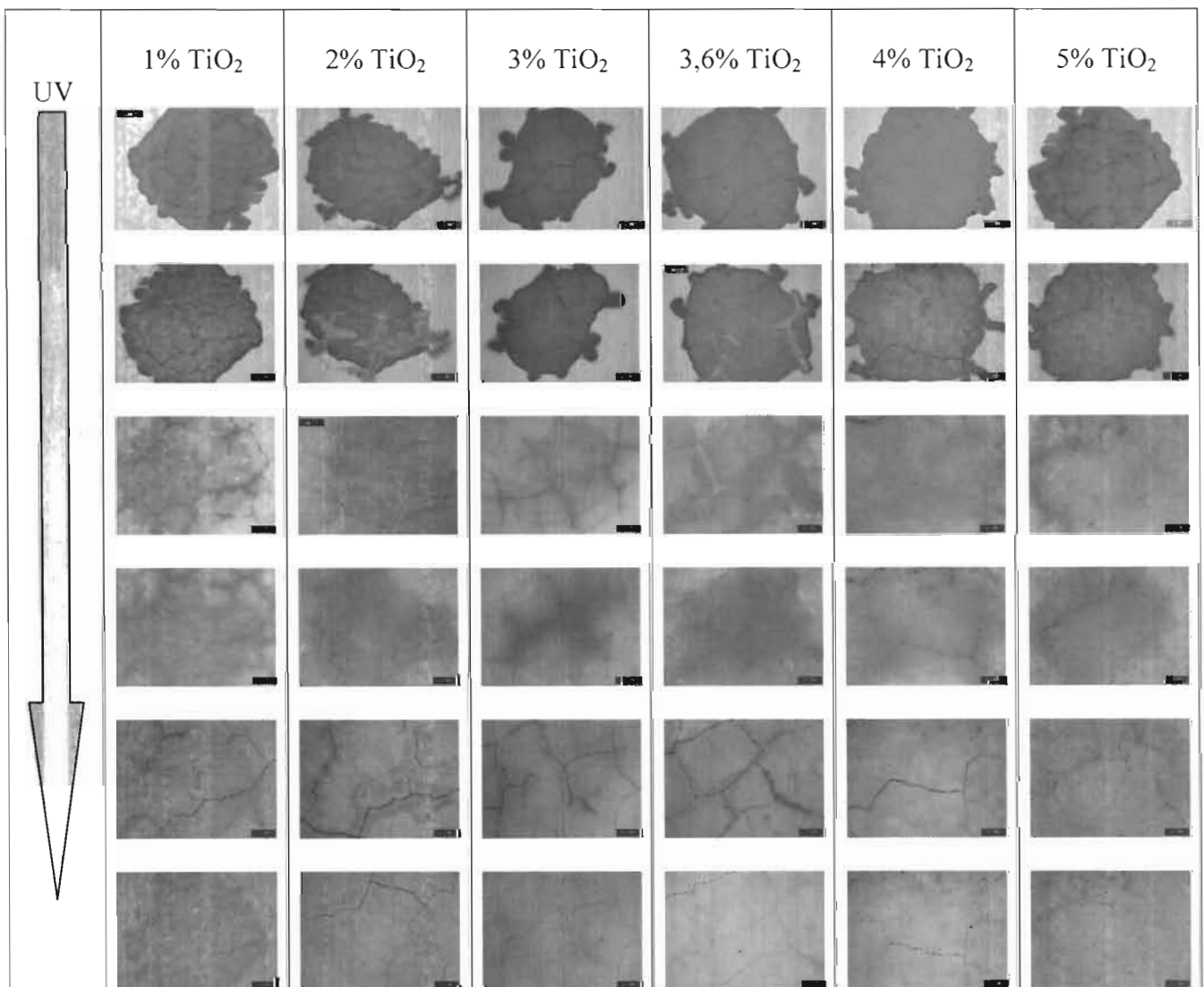
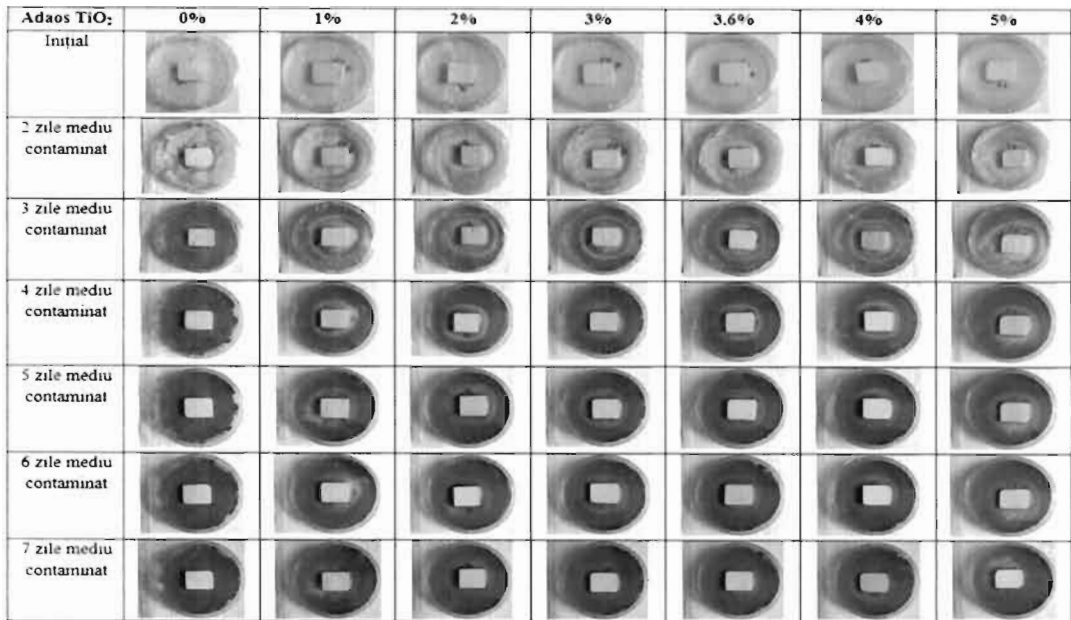
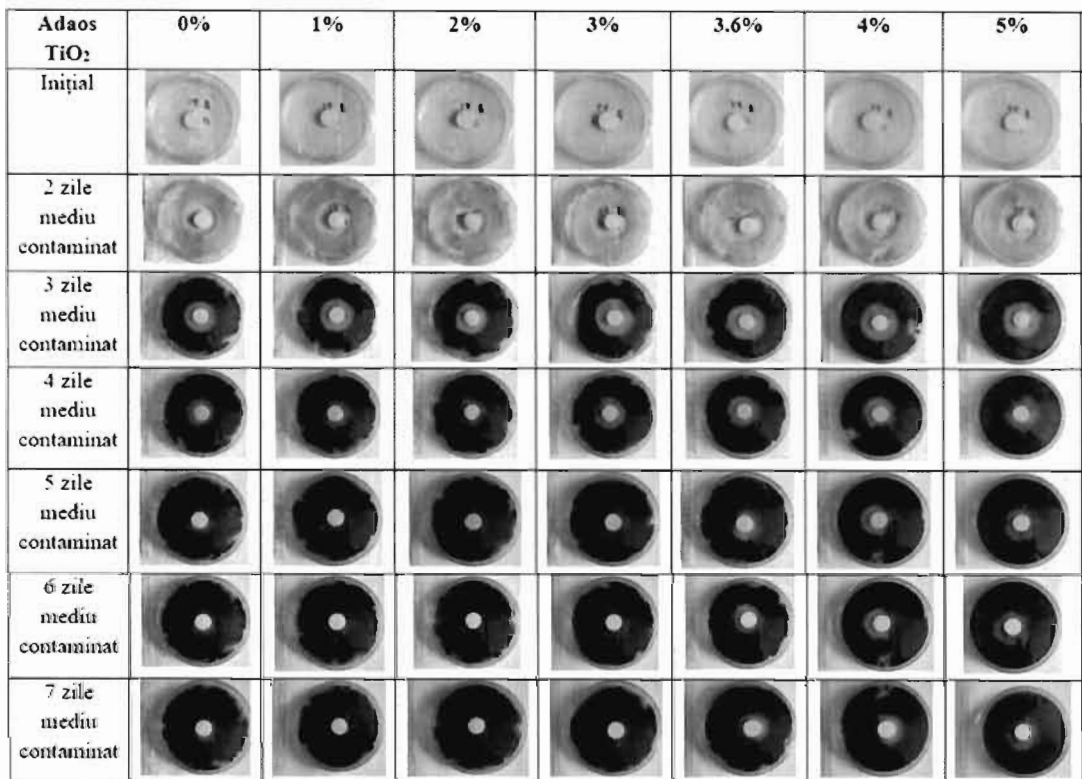


Fig. 4. Recuperarea gradului de alb – efectul de auto-curățare în situația pățării cu rodamina B

5



Penicillium
sp.



Aspergillus
sp.

Fig. 5. Capacitatea de inhibare a dezvoltării biofilmului pe suprafața epruvetelor din microbeton cu capacitate de auto-curățare

Bibliografie

1. Irie H., Hashimoto K., Photocatalytic Active Surfaces and Photo-Induced High Hydrophilicity/High Hydrophobicity. *Hdb. Env. Chem.* 2005, 2(M), 425–450.
2. Shen W., Zhang C., Li Q.; Zhang, W., Cao, L., Ye, J., Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete. *J. Clean. Prod.* 2015, 87, 762–765.
3. Quagliarini E., Bondioli F., Goffredo G.B., Cordoni C., Munafò P., Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Constr. Build. Mater.* 2012, 37, 51–57.
4. Nosaka A.Y., Kojima E., Fujiwara T., Yagi H., Akutsu H., Nosaka Y.J., *Phys. Chem. B.* 2003, 107, 12042.
5. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A., Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem.* 2000, 1, 1–21.
6. Sakai N., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. *J. Phys. Chem. B.* 2001, 105, 3023–3026.
7. Matsunaga T., Tomoda R., Nakajima T., Nakamura N., Komine T., *Appl. Environ. Microbiol.* 1998, 54, 1330.
8. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., *Chem. Rev.* 1995, 69.
9. Van Gestel Jozef Frans E., RO116243 B Compoziție de acoperire, cu rol antibacterian și antifouling, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
10. Georgescu M., Alexandrescu L., Nițuică M., Stelescu M. D., Sonmez M., RO132483 B1 Compozit polimeric antibacterian pe bază de elastomer siliconic și nanoparticule de ZnO și TiO₂, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
11. Teodorescu S. M., Sârbu A., Mara E.-L., Vasilescu P., Iovu H., Sârbu L., Bomboș D., Lungu A., Fruth-Oprișan V., Garea S., Ciripoiu A. L., Zaharia E., RO128205 B1 Procedeu de obținere a spumelor ceramice din micro și nanocompozite cu geluri polimerice, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
12. Tudose I., Teodorescu D. V., RO111927 B1 Compoziție pentru mortar, pe bază de ciment portland, și agregat organic mineralizat, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
13. Tudose I., Teodorescu D. V., RO111928 B1 Compoziție pentru betoane semiușoare și usoare, pe bază de ciment portland și agregat organic mineralizat, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
14. Dumitrescu M.-F., Dumitrescu L., RO127668 B1 Ansamblu de placare a unui perete, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
15. Arghir M., Ungur P., Ungur P., Mihăilă Ș., Păfucan T., RO125014 B1 Compoziție pentru plăci, panouri și tavane casetate ușoare, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
16. Ciobanu G., Dimitriu D. G., RO107927 B1, Procedeu de obținere a unor plăci minerale, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
17. Lazici S., Peter R., Nițulescu G., Iova E., RO113977 B1 Procedeu de obținere a unor plăci decorative, <http://online.osim.ro/cgi-bin/invsearch8> (accesat ianuarie 2021).
18. Wei C., CN108250858 Super-hydrophobic and super-selfcleaning composite coating and preparation method thereof as well as selfcleaning insulator used by super-hydrophobic and super-selfcleaning composite coating, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
19. Nun E., Oles M., DE000010233829/2004 Process for preparation of surfaces with selfcleaning properties by application of nano particles with production of a lotus effect useful for coating objects subjected to high soiling and water loads, e.g. in outdoor sports, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
20. ICI LTD, TI DOMESTIC APPLIANCES LTD, GB1433234/1976 Coating composition, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
21. Prochazka J., EP1638904/2006 Manufacturing of photocatalytic, antibacterial, selfcleaning and optically non-interfering surfaces on tiles and glazed ceramic products, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
22. Hayakawa M., Kojima E., Norimoto K., Machida M., Kitamura A., Watanabe T., Chikuni M., Fujishima A., Hashimoto K., EP0869156/1998 Photocatalytic process for making surface hydrophilic and composite material having photocatalytically hydrophilic surface, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
23. Zhang Y., CN109880475/2019 Self cleaning heat insulation paint for building outer wall and roof and preparation method thereof, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
24. Kanagasabapathy S., Baumgart R. J., Dituro M. A., Su W.-C., Lockwood F. E., US20080221009/2008 Hydrophobic self-cleaning coating compositions, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
25. Kanagasabapathy S., Baumgart R. J., Dituro M., Su W.-C., Lockwood F. E., US20090018249/22009 Hydrophobic self-cleaning coating compositions, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
26. Zhao Z., Zhou X., CN108467646/2018 Self-cleaning energy-saving coating with function of purifying air and preparation method and application of self-cleaning energy-saving coating, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).
27. Byrd R. L., D'Ambrosia M., US20180290927/2018 Low-density high-strength concrete and related methods, <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf> (accesat ianuarie 2021).

Revendicare 1

Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare, utilizând ca materii prime ciment Portalan alb CEM I 52,5R, agregate naturale de râu cu granula maximă de 8 mm, nanoparticule de TiO₂ AEROXIDE-TiO₂-P-25, apă, aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27 și fibre PP RoNet 19 mm și RoWhite 6 mm, destinat realizării finisării prin tencuire și realizării elementelor de placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora. Dozajul de nanoparticule de TiO₂ este cuprins în intervalul 1-5% procente masice raportat la cantitatea de ciment, dozajul de aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27 este cuprins în intervalul 5,2-5,8 kg/m³ compozit, dozajul de fibre PP RoNet 19 mm este cuprins în intervalul 0,8-1,2 kg/m³ compozit, iar dozajul de fibre PP RoWhite 6 mm este cuprins în intervalul 0,24-0,32 kg/m³ compozit, iar raportul apă/ciment este de 0,40 – 0,55. Distribuția granulometrică a agregatelor naturale de râu este definită de realizarea amestecului în proporții masice de clasa granulometrică 0/4 mm: clasa granulometrică 4/8 mm cuprinse în intervalul 1:1 - 1:2.

Revendicare 2

Mortar cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb, realizat ca urmare a aplicării **Procedului de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare**, utilizând ca materii prime ciment Portalan alb CEM I 52,5R, agregate naturale de râu cu granula maximă de 4 mm, nanoparticule de TiO₂ AEROXIDE-TiO₂-P-25, apă, superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27, după caz, destinat realizării finisării prin tencuire a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora. Conținutul masic de nanoparticule de TiO₂ este de 1-5% din cantitatea de ciment. Raportul apă / (amestec uscat realizat prin însumarea cantității de ciment și a cantității de nanoparticule) este de 0,45-0,55. Caracteristicile fizico-mecanice ale **Mortar cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb**, la vârsta de 28 zile de la turnare sunt: densitate aparentă în stare întărită 2300 – 2350 kg/m³, absorbție de apă maxim 6%, rezistența la întindere prin încovoiere minim 10 N/mm² și rezistența la compresiune minim 50 N/mm².

Revendicare 3

Microbeton cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb, realizat ca urmare a aplicării **Procedului de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland**

alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare, utilizând ca materii prime ciment Portalan alb CEM I 52,5R, agregate naturale de râu cu granula maximă de 8 mm, nanoparticule de TiO₂ AEROXIDE-TiO₂-P-25, apă, aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27 și fibre PP RoNet 19 mm și RoWhite 6 mm, destinat realizării finisării prin tencuire și a elementelor de placare a suprafeței pereților exteriori sau interiori ai construcțiilor sau a altor elemente înclinate sau verticale ale acestora. Dozajul de nanoparticule de TiO₂ este cuprins în intervalul 1-5% procente masice raportat la cantitatea de ciment, dozajul de aditiv superplastifiant / puternic reducător de apă Master Glenium 27 este cuprins în intervalul 5,2-5,8 kg/m³ compozit, dozajul de fibre PP RoNet 19 mm este cuprins în intervalul 0,8-1,2 kg/m³ compozit, iar dozajul de fibre PP RoWhite 6 mm este cuprins în intervalul 0,24-0,32 kg/m³ compozit, iar raportul apă/ciment este de 0,40 – 0,55. Distribuția granulometrică a agregatelor naturale de râu este definită de realizarea amestecului în proporții masice de clasa granulometrică 0/4 mm : clasa granulometrică 4/8 mm cuprinse în intervalul 1:1 - 1:2. Caracteristicile fizico-mecanice ale **Microbeton cu capacitate de autocurățare, pe bază de ciment Portland alb**, la vârsta de 28 zile de la turnare sunt: densitate aparentă în stare întărită 2250-2360 kg/m³, absorbție de apă maxim 6%, rezistența la întindere prin încovoiere minim 8,3 N/mm² și rezistența la compresiune minim 60 N/mm².

Revendicare 4

Element de placare din microbeton pe bază de ciment Portland alb, cu capacitate de autocurățare, realizate prin **Procedeu de realizare a compozitelor cementoase pe bază de ciment Portland alb, respectiv a elementelor de placare, cu capacitate de autocurățare**, destinate pentru utilizare în lucrări de finisare / protecție a pereților sau a altor elemente înclinate sau verticale, ale construcțiilor, la exterior și / sau interior, cu următoarele caracteristici fizico-mecanice (valori înregistrate la vârsta de 28 zile după turnare): formă și dimensiuni variabile în funcție de caracteristicile tiparului, cu dimensiune maximă a laturii de 500 ± 5 mm, grosime minimă egală cu 3 x dimensiunea cea mai mare a granulei de agregate naturale, densitate aparentă în stare uscată 2250 - 2360 kg/m³, rezistență la încovoiere minim 6 N/mm², rezistența la îngheț-dezghet, la acțiunea factorilor de mediu și la tratamente și soluții de curățare utilizate în mod curent.