



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00166

(22) Data de depozit: 09/04/2021

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

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

(72) Inventatori:
• NISTOR CRISTINA LAVINIA,
ȘOS. ALEXANDRIA NR. 16, BL. L4, ET. 1,
AP. 41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• PETCU CRISTIAN, B-DUL 1 MAI NR. 15
BL. C3, SC. 3, AP.104, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CINTEZĂ LUDMILA OTILIA, STR.SIBIU,
NR.15, BL.Z8, SC.1, AP.15, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MIHĂESCU CĂTĂLIN IONUȚ, BD.TRAIAN
VUIA, NR.20, BL.Y19, SC.2, ET.3, AP.35,
GALAȚI, GL, RO;
• BURLACU SABINA GEORGIANA,
STR.RAHOVEI, NR.24-26, SC.B, E.2, AP.12,
BRAGADIRU, IF, RO;
• NINCIULEANU CLAUDIA MIHAELA,
STR.ZORILOR NR.1, BL.P3, SC.A, ET.4,
AP.28, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;
• SCOMOROSCENCO CRISTINA,
BD.METALURGIEI, NR.468-472, BL.C7,
AP.28, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCHIȘ RALUCA, STR. COPȘA MICĂ
NR. 24A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR ACOPERIRI
ANTIMICROBIENE ȘI DE PROTECȚIE ÎMPOTRIVA
FACTORILOR POLUANȚI CHIMIC, DESTINATE
CONSERVĂRII OBIECTELOR DE PATRIMONIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor acoperiri antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate con servării obiectelor de patrimoniu. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza sol-gel a compozițiilor pe bază de precursori de silice, dintre care un co-precursor perfluorurat și care conțin nanoparticule metalice de Ag sau de ZnO, integrarea acestora în matricile filmogene de silice și

aplicarea compozițiilor în două straturi pe suprafețe diferite, rezultând acoperiri hibride cu aderență bună la substrat, hidrofobe, având unghiuri de contact cu apa cuprinse între 100 și 130°, transparentă, rezistență la atacul factorilor poluanți chimic și proprietăți antibacteriene.

Revendicări: 4



Procedeu de obținere a unor acoperiri antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu

Invenția constă într-un procedeu de obținere a unor acoperiri hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu.

În ultimele decenii, s-au dezvoltat o varietate de acoperiri de protecție pentru conservarea sau încetinirea procesului de degradare a elementelor de patrimoniu cultural. Acoperirile concepute pentru astfel de obiecte ar trebui să se conformeze standardelor acceptate de restaurare, care descriu caracteristicile unui strat protector ideal: transparență, reversibilitate, compatibilitate cu suprafața, durată de viață pe termen lung, sinteză ușoară, cost redus, întreținere ușoară și netoxicitate. Sinteza și aplicarea stratului de acoperire trebuie să fie pe cât posibil (sau total) ecologice și fără riscuri, atât pentru obiectele protejate cât și pentru restauratori. Din punct de vedere estetic, aspectul original al unui obiect arheologic sau artistic ar trebui menținut neschimbat [Alessia Artesani, Francesca Di Turo, Margherita Zucchelli and Arianna Traviglia, *Recent Advances in Protective Coatings for Cultural Heritage—An Overview*, *Coatings* 2020, 10, 217; doi:10.3390/coatings10030217].

În ceea ce privește protejarea obiectelor de patrimoniu din materiale metalice, cea mai mare provocare o constituie imposibilitatea de a opri coroziunea, a cărei evoluție poate fi doar încetinită. Atacul chimic este adesea însoțit de eroziunea și uzura suprafeței metalice, care implică degradarea fizică a obiectului [R.W. Revie, *An Introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4th ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2008]. Deși poluarea în zonele urbane europene a scăzut considerabil în ultimii ani, poluanți precum dioxidul de sulf (SO₂) și oxizii de azot (NO_x) sunt încă prezenți și activi. Obiectele metalice de patrimoniu pot fi expuse atacului agenților poluanți prezenți în atmosfera din regiunile urbane sau industriale, dintre care efectul coroziv al dioxidului de sulf este cel mai important [Paula María Carmona-Quiroga, Itai Panas, Jan-Erik Svensson, Lars-Gunnar Johansson, María Teresa Blanco-Varela, Sagrario Martínez-Ramírez, *Protective performances of two anti-graffiti treatments towards sulfite and sulfate formation in SO₂ polluted model environment*, *Applied Surface Science* 257 (2010) 852–856].

În cazul obiectelor de patrimoniu din piatră calcaroasă, cum este și travertinul, cercetări recente demonstrează că poluarea mediului este principala cauză de degradare, favorizând formarea crustelor negre la suprafață. Principalul factor responsabil pentru modificările chimice ale calcarului este dioxidul de sulf, care reacționează cu calcitul, rezultând gipsul (CaSO₄*2H₂O). În plus, alături de degradarea lentă datorată agenților

poluanți, atacul agenților biologici este un alt factor important pentru deteriorarea pietrei, strict legată de prezența apei la nivelul suprafeței obiectului [Bogdana Simionescu, Mihaela Olaru, Magda Aflori, Florica Doroftei, *Siloxane-based polymers as protective coatings against SO₂ dry deposition, High Performance Polymers* 2011, 326–334. DOI: 10.1177/0954008310397635; Mihaela Olaru, Magdalena Aflori, Bogdana Simionescu, Florica Doroftei, Lăcrămioara Stratulat, *Effect of SO₂ Dry Deposition on Porous Dolomitic Limestones, Materials (Basel)*, 2010; 3(1): 216–231. doi: 10.3390/ma3010216]. De aceea, dezvoltarea unor noi acoperiri, care să prevină contactul pietrei cu agenții poluanți și cu apa, dar care să aibă și proprietăți antimicrobiene este necesară pentru protecția obiectelor din acest tip de material.

La rândul lor, obiectele de patrimoniu din hârtie sunt foarte susceptibile la biodeteriorare, ca urmare a acțiunii agenților biologici. Cei mai importanți agenți biologici implicați în biodeteriorarea documentelor de hârtie sunt microorganismele (ciuperci, bacterii gram-pozitive și gram-negative) și insectele. Conform literaturii, controlul microclimatului prin monitorizarea condițiilor de mediu, pentru a menține umiditatea din hârtie sub 0,60 și temperatura sub 20° C, poate fi utilizat pentru a evita germinarea microbiană și colonizarea materialelor organice. Cu toate acestea, aceste măsuri nu sunt complet eficiente în soluționarea infestărilor microbiene periculoase, deoarece acestea din urmă pot apărea chiar și în încăperile cu control climatic [Elena Bobu, Raluca Nicu, Paul Obrocea, Elena Ardelean, Simona Dunca, Tiberius Bălăeș, *Antimicrobial Properties of Coatings Based on Chitosan Derivatives for Applications in Sustainable Paper Conservation, Cellulose Chem. Technol.*, 50 (5-6), 689-699 (2016)].

În ultimii ani, una dintre cele mai interesante alternative pentru aplicațiile privind protecția obiectelor de patrimoniu constă în utilizarea a noi materiale de acoperire bazate pe nano-tehnologii. Acestea nu au atins încă maturitatea, iar comunitatea cercetătorilor care lucrează în domeniul conservării patrimoniului cultural nu este încă bine informată, dar introducerea nanoparticulelor în filme polimerice sau hibride poate fi foarte utilă pentru a spori proprietățile de protecție ale acoperirilor, păstrând în același timp calitățile superioare necesare. Rezultatele obținute până în prezent sunt promițătoare, dar există încă multe aspecte care trebuie explorate și studiate pentru aplicarea acestor nano-tehnologii pentru obținerea unui strat protector destinat aplicării pe obiectele de patrimoniu [Alessia Artesani, Francesca Di Turo, Margherita Zucchelli and Arianna Traviglia, *Recent Advances in Protective Coatings for Cultural Heritage—An Overview, Coatings* 2020, 10, 217; doi:10.3390/coatings10030217].

38

În domeniul protejării obiectelor de patrimoniu s-au folosit deja numeroase materiale polimerice, în special acrilice sau epoxidice, dintre care unele fluorurate parțial sau total. Acestea au prezentat o bună rezistență la fotodegradare și la intemperii. Totuși au prezentat și dezavantaje, dintre care modificarea culorii în timp sau degradarea sub acțiunea radiațiilor UV. Procedul sol-gel constituie o alternativă la astfel de materiale. De exemplu, alcoxi-silanii au fost deja folosiți în protecția lemnului și a hârtiei, filme pe bază de silani sau derivați silanici au fost deja utilizate pentru protejarea obiectelor metalice, iar unii silicați modificați organic au fost folosiți la consolidarea obiectelor din piatră [A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, *Synthesis and characterisation of nano silica-based coatings for protection of antique articles*, Int. J. Nanotechnol., Vol. 6, Nos. 10/11, 2009, US 8680185 B2, US 9.221976 B2, WO2018073186A1, US 9675994 B2, US 2019/0322874 A1, US 2006/0182930 A1, US 10858537 B2, US 8338351 B2].

Procesul sol-gel poate fi, de asemenea, utilizat pentru a combina componente anorganice și organice la scară nanometrică, ducând la formarea unor acoperiri pe bază de materiale nanocompozite. Astfel, proprietățile antimicrobiene ale nanoparticulelor de argint sau de zinc sunt deja bine cunoscute din literatura de specialitate și din numeroase brevete deja publicate. De exemplu, în cererile de brevet US 8,361,553, B2 US 9,888,691 B2 și WO 2005/085339 A1 sunt prezentate procedee de sinteză a unor filme de acoperire ce conțin nanoparticule de argint. Filmele obținute pot avea activitate antibacteriană, fotocatalitică, pot crește conductivitățile termice sau electrice ale diverselor materiale. Totodată, din cererea de brevet US 8,927,018 B2 este cunoscută dezvoltarea de dispersii ce conțin nanoparticule de argint sau aur ce au ca rol acoperirea suporturilor metalice sau polimerice.

Proprietățile antimicrobiene ale dispersiilor de silice ce au în compoziție nanoparticule de argint au fost studiate în cererea de brevet US 8,425,926 B2. Au fost considerate aplicații medicale precum dispozitive antimicrobiene oftalmice cum ar fi lentile de contact tratate cu dispersia obținută.

Din brevetul US 9.200,086 B2 este cunoscută dezvoltarea unui material antimicrobian ce constă din celuloză impregnată cu nanoparticule de argint. Ca metodă de preparare a materialelor antimicrobiene, au fost preparate suspensii de celuloză de concentrații diferite ce au fost expuse la un agent oxidant (NaIO_4) pentru formarea grupărilor dialdehidice în structura celulozică. Grupările aldehidice au fost funcționalizate cu grupări tiol sau carboxilice, iar apoi puse în contact cu o soluție apoasă ce conține ioni metalici de argint. Materialul final obținut are caracteristici antimicrobiene și poate fi utilizat în industria textilă. Conform cererii de brevet US 2011/003891 O A1, a fost dezvoltat un material ce a constat

34

dintr-un agent antimicrobian (nanoparticule de argint), un acid gras și o gliceridă. Biomaterialul pe bază de argint obținut are proprietăți anti-inflamatorii și anti-infecțioase și este disponibil în diverse forme precum filme de acoperire, geluri, particule sau emulsii.

La rândul lor, în studii publicate anterior, materialele pe bază de zinc au prezentat bune proprietăți antibacteriene și activitate antifungică [Dhoke, S. K.; Khanna, A. S.; Sinha, T. J. M. **Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. Prog. Org. Coat.** 2009, 64, 371–382; Sam, J.; Abraham, J.; Ajith, J. J.; Narayana, B. **Enhancement of corrosion protection of mild steel by chitosan/ ZnO nanoparticle composite membranes. Prog. Org. Coat.** 2015, 84, 28–34.]. De exemplu, conform cererii de brevet US 2009/0252861 A1 materiale precum nylon, vinil, lână, hârtie, fibre naturale sau sintetice au fost tratate cu nanoparticule metalice (argint, aur, platină, titan, cupru, zinc, magneziu și combinații ale acestora). Materialele dezvoltate împiedică dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive precum *staphylococcus aureus* și *bacillus anthracis* și a bacteriilor gram negative precum *Escherichia coli*, *pseudomonas aeruginosa*, *enterococcus faecium* și *salmonella*. Totodată, materialul obținut afectează și anumite virusuri și fungi și poate fi folosit, prin urmare, împotriva acestora. De asemenea, cererea de brevet US 2018 / 0243336 A1 descrie o metodă de obținere a unui material de acoperire prin metoda layer - by - layer (LBL) care conține particule de oxid de zinc. Acoperirea care conține particule de oxid de zinc, prin metoda LBL astfel obținută a prezentat activitate antimicrobiană, reducând cu > 95% formarea biofilmului stafilococic.

Datorită proprietăților anticorozive, particulele de oxid de zinc de diferite morfologii au fost integrate în numeroase materiale utilizate pentru obținerea unor acoperiri de protecție. Menționăm câteva exemple: US10214818B2, US 2019 / 0262243 A1, US 7,579,049 B2, P.Spathis, I.Poulios, **The corrosion and photocorrosion of zinc and zinc oxide coatings, Corrosion Science**, 1995, 37(5), 673-68, doi.org/10.1016/0010-938X(95)80001-8; Min Min Aung, Wong Jia Li, Hong Ngee Lim, **Improvement of Anticorrosion Coating Properties in Bio-Based Polymer Epoxy Acrylate Incorporated with Nano Zinc Oxide Particles, Ind. Eng. Chem. Res.** 2020, 59, 1753–1763.

Prezenta invenție se înscrie în eforturile actuale de a dezvolta noi materiale de acoperire, cu proprietăți adecvate utilizării în aplicații care vizează protejarea obiectelor de patrimoniu față de atacul microorganismelor și al agenților poluanți chimici. Soluția propusă se referă la integrarea unor nanoparticule metalice de argint (Ag) sau de oxid de zinc (ZnO), având proprietăți antimicrobiene, în matrici filmogene de silice, care dezvoltă un efect de barieră împotriva difuziei apei, a oxigenului și a agenților poluanți chimici către suprafețele

36

protejate. Acoperirile obținute au o foarte bună aderență la substratul protejat și constau din două straturi, care sunt obținute prin procedeul sol-gel, pornind de la diferiți co-precursori de silice. În vederea creșterii proprietăților hidrofobe ale acoperirilor finale s-a acționat atât pe cale chimică, prin utilizarea unui co-precursor de silice perfluorurat, cât și prin creșterea rugozității suprafețelor, prin integrarea în cel de-al doilea strat de acoperire a unor particule de oxid de zinc cu morfologie *flower-like*. Atât caracterul hidrofob al acoperirilor cât și proprietățile de barieră ale particulelor integrate în straturile depuse duc la foarte bune proprietăți antimicrobiene, dar și la o foarte bună rezistență la coroziune a suprafețelor protejate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu de obținere a unei acoperiri transparente, hidrofobe, inertă chimic, cu bună aderență la substrat, cu proprietăți antibacteriene și cu capacitatea de a proteja obiecte de patrimoniu (din metal, piatră sau hârtie) împotriva factorilor poluanți chimic. Acest procedeu de obținere se desfășoară la temperatura ambientală; este simplu și ușor de controlat.

Expunerea invenției:

Invenția constă într-un procedeu de obținere a unor materiale inteligente pentru acoperiri cu proprietăți avansate de protecție împotriva dezvoltării biofilmelor și a depunerilor pe diferite suprafețe și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic. De asemenea, o arie de interes foarte importantă în dezvoltarea materialelor a constituit-o utilizarea diverselor tipuri de nanoparticule, care prezintă efect antibacterian. Astfel, în acoperirile hibride obținute în cadrul acestei invenții au fost integrate nanoparticulele de Ag și ZnO, care prezintă avantaje promițătoare ca alternativă ieftină la alți agenți biocizi. Acoperirile pe bază de nanoparticule dezvoltate în cadrul acestei invenții au fost preparate prin metoda de sinteză sol-gel pentru a realiza un procedeu de fabricare cu consum minim de energie și cât mai puțin poluant.

Astfel, invenția se referă la procedeul de preparare al acoperirilor antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, la compozițiile pe bază de co-precursori de silice, dintre care un co-precursor perfluorurat și care conțin nanoparticule metalice de argint (Ag) sau nanoparticule de oxid de zinc (ZnO) și la aplicarea compozițiilor pe suprafețe diferite. Cantitatea de particule metalice sau oxidice conținută în compozițiile acoperirilor hibride poate fi ajustată, alegând cantitatea dorită în pregătirea compoziției inițiale, dar trebuie avut în vedere că un conținut mai mic de particule poate duce la scăderea activității antibacteriene, iar un conținut prea mare duce la scăderea transparenței acoperirii de protecție.

Alături de proprietățile antimicrobiene, acoperirile finale rezultate prezintă foarte bune proprietăți anticorozive, pe de o parte datorită capacității primului strat al acoperirii de a

împiedica accesul agenților poluanți (de exemplu oxid de sulf sau oxizi de azot) la suprafața substratului protejat, iar pe de altă parte, datorită activității anticorozive și a proprietăților de barieră ale particulelor de oxid de zinc integrate în aceste acoperiri. De asemenea, reducerea vitezei de coroziune a obiectelor metalice este datorată și faptului că acoperirile obținute dezvoltă o protecție împotriva difuziei apei și a oxigenului la suprafața protejată.

Acoperirile obținute sunt hidrofobe, având unghiuri de contact cu apa cuprinse între 100° și 130°, au o bună transparență, au o foarte bună rezistență la atacul factorilor poluanți chimic și au foarte bune proprietăți antibacteriene. În plus, acoperirile rezultate au aderat foarte bine la substrat, cu excepția suprafețelor din fier, unde, la depunerea celui de-al doilea strat, s-au observat zone exfoliate ale acoperirii.

Pentru obținerea materialelor hibride filmogene, realizate prin procedeul sol-gel, în prezență de nanoparticule metalice de argint sau de oxid de zinc, s-a procedat astfel:

Compoziția și prepararea primului strat al acoperirii:

Într-un vas Erlenmeyer au fost introduse următoarele componente:

- co-precursorii de silice filmogeni, metacriloxipropil-trimetoxisilan (MPTS) și metil-trietoxisilan (MTES), aflați într-un raport molar de 1/1 și reprezentând împreună 50 % gravimetric din compoziția lichidă a primului strat de acoperire.

- nanoparticulele metalice de argint sau de oxid de zinc dispersate în alcool etilic absolut. Astfel, pentru cazul în care în primul strat al acoperirii s-au utilizat nanoparticule sferice de argint, acestea au fost preparate anterior printr-o metodă chimică, stabilizate din sinteză cu un surfactant (polivinilpirolidonă) și au avut dimensiuni cuprinse între 20 și 70 nm, de preferință cuprinse între 30-50 nm. Concentrațiile de nanoparticule de argint în raport cu cantitatea totală a compoziției amestecului din care a fost preparat primul strat al acoperirii au fost cuprinse între 0,05 și 0,2% gravimetric, de preferință cuprinse între 0,1 și 0,15% gravimetric. În cazul în care la obținerea primului strat al acoperirii s-au utilizat particule sferice de oxid de zinc, acestea au fost preparate în prealabil printr-un procedeu solvotermal, fără adaos de surfactant și au prezentat dimensiuni cuprinse între 250-710 nm, de preferință între 420-450 nm. Concentrațiile de nanoparticule de oxid de zinc în raport cu cantitatea totală a compoziției amestecului din care a fost preparat primul strat al acoperirii au fost cuprinse între 0,25 și 1,25 %, de preferință cuprinse între 0,5 și 1%.

- o cantitate de acid clorhidric 0,1 M (HCl 0,1 M), reprezentând 7,6 % gravimetric în raport cu cantitatea de co-precursori de silice MTES și MPTS;

34

Amestecul obținut a fost agitat timp de 1 h cu ajutorul unui agitator magnetic, la temperatura camerei.

- A fost adăugată apoi o cantitate de anhidridă maleică (AM), necesară pentru a inhiba reactivitatea foarte ridicată a tetraizopropoxidului de titan (TIP) ce urmează a fi adăugat în continuare. Raportul gravimetric al AM față de TIP a fost de 18,75 %. După dizolvarea completă a AM, a fost adăugată o cantitate de TIP, necesar pentru o mai bună reticulare a filmului din care constă primul strat al acoperirii și reprezentând 10,43 % gravimetric față de cantitatea de co-precursori de silice MTES și MPTS. De asemenea, a mai fost adăugată încă o cantitate de HCl 0,1 M, în raport gravimetric de 125% față de TIP.

Noul amestec s-a menținut sub agitate magnetică timp de 30 de minute.

- S-a adăugat apoi un fotoinițiator lichid (2-hidroxi-2-metil-propiofenonă), necesar pentru reticularea sub acțiunea radiațiilor UV a dublelor legături de la MPTS. Acesta s-a aflat într-un raport gravimetric de 1,67% față de MPTS.

S-a continuat agitarea încă 30 de minute, după care, amestecul final a fost depus prin pensulare pe diferite suprafețe: piatră (travertin), metal (fier, cupru, alamă) și hârtie. Toate filmele rezultate, depuse pe diferite suporturi, au fost păstrate la temperatura camerei până a doua zi după care au fost iradiate UV, la $\lambda = 254$ nm, timp de 30 de minute, cu ajutorul unei lămpi Vilber Lourmat VL – 4.LC, pentru reticularea dublelor legături existente în rețeaua hibridă.

Compoziția și prepararea celui de-al doilea strat al acoperirii:

- Într-un vas Erlenmeyer a fost introdusă cantitatea necesară de solvent (etanol);

- Au fost apoi adăugate nanoparticule de ZnO cu morfologie flower-like având o concentrație de 0,01% gravimetric în etanol și dimensiuni cuprinse între 400 și 2000 nm, de preferință cuprinse între 600 și 1000 nm. Dispersia de particulele de ZnO a fost omogenizată cu ajutorul sondei de ultrasunete la amplitudinea de 20%, în 4 secvențe de câte 1 minut.

- După omogenizarea particulelor de ZnO, a fost adăugat co-precursorul de silice TEOS, cu rol în reticularea celui de-al doilea strat, dar și de cuplare a celui de-al doilea strat la primul strat al acoperirii. Raportul gravimetric al TEOS față de etanol a fost de 20%.

- A fost apoi adăugat coprecursorul de silice perfluorurat (PFOTES). Soluția de PFOTES a avut concentrația de 20% față de etanol.

După acoperire, filmele au fost lăsate încă 24h la temperatura camerei.

Procedul de obținere al acoperirilor hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu, implică următoarele *etape experimentale*:

a) mai întâi suprafața care trebuie protejată este curățată cu apă și detergent, apoi cu acetonă; Deși nu este necesară nicio pretratare chimică specială a suprafețelor care urmează a fi acoperite, totuși suprafețele ar trebui să fie curate - adică fără contaminanți chimici și resturi de particule.

b) se prepară dispersiile de nanoparticule metalice sau de oxizi metalici cu rol antibacterian prin adăugarea cantităților optimizate de nanoparticule în cantitatea necesară de solvent (etanol) și omogenizarea cu ajutorul unei sonde de ultrasunete, la amplitudinea de 20%, în 4 secvențe de câte 1 minut. Pentru omogenizarea probelor s-a folosit un agitator magnetic AREX 6 (VELP Scientifica);

c) suprafețele curățate sunt acoperite prin pensulare cu un prim strat, cu rol antibacterian. Din compoziția primului strat fac parte: co-precursorii de silice filmogeni (metacriloxipropil-trimetoxisilan (MPTMS) și metil-trimetoxisilan (MeTMS)), nanoparticulele metalice de argint (Ag) și nanoparticule de oxid de zinc (ZnO), aflate la concentrații optimizate, solventul (etanol), o cantitate de soluție apoasă de acid clorhidric 0,1M (HCl 0,1M), tetraizopropoxid de titan (TIP) pentru o mai bună reticulare a primului strat, o cantitate de anhidridă maleică (AM) pentru a reduce reactivitatea extrem de mare a TIP și un fotoinițiator lichid (2-hidroxi-2-metilpropiofenonă);

d) după aplicarea primului strat, acesta este lăsat la temperatura camerei timp de 24 h pentru a permite formarea rețelei de silice ca urmare a continuării reacțiilor sol-gel și pentru a avea loc evaporarea substanțelor volatile (etanol și apă);

e) după uscare, primul strat este reticulat prin expunerea la UV, la lungimea de undă de 254 nm, timp de 30 de minute. Are loc astfel reticularea fotoinițiată a dublelor legături de la gruparea metacriloxi-, provenită de la MPTMS;

f) se aplică un al doilea strat, cu rol de a crește caracterul hidrofob al acoperirii. Din compoziția celui de-al doilea strat fac parte: un precursor de silice, de preferință tetraetilortosilicat (TEOS), un co-precursor de silice perfluorurat, de preferință perfluorooctiltrietoxisilan (PFOTES), o cantitate de solvent (etanol) și o cantitate optimizată de particule de oxid de zinc cu morfologie de tipul „*flower-like*”. Mai întâi, nanoparticulele de ZnO *flower-like* sunt dispersate în etanol cu ajutorul sondei de ultrasunete la amplitudinea de 20%, în 4 secvențe de câte 1 minut și apoi sunt adăugați co-precursorii de silice;

g) pentru a permite finalizarea formării rețelei de silice (ca urmare a reacțiilor sol-gel), cel de-al doilea strat este lăsat la maturat cel puțin 24 de ore la temperatura camerei, înainte de a fi caracterizate acoperirile finale.

Invenția prezintă următoarele **avantaje**:

- determină obținerea unor acoperiri hidrofobe transparente, având o bună duritate, cu proprietăți antibacteriene și cu capacitatea de a proteja eficient obiectele de patrimoniu (din metal, piatră sau hârtie) împotriva factorilor poluanți chimic;

- permite formarea unor acoperiri simple, din două straturi, în care unul dintre straturi are rolul de a împiedica formarea de biofilm, dar prezintă și proprietăți anticorozive, iar al doilea strat conferă acoperirii proprietăți hidrofobe superioare;

- asigură producerea acoperirilor printr-o metodă simplă de sinteză, rapidă, ușor de controlat, și care necesită consumuri energetice mici (reacțiile de obținere au loc la temperatura ambientală), ceea ce crează premise pentru aplicarea invenției și pentru protecția unor obiecte de patrimoniu de dimensiuni mari, care, de exemplu, nu ar putea fi supuse unor tratamente termice;

- permite prepararea unor noi materiale filmogene de tip silice, dopate cu nanoparticule de oxid de zinc sau de argint, având proprietăți îmbunătățite privind efectul antibacterian și de autocurățare al substraturilor pe care sunt depuse;

- stabilește rapoarte optime între cantitatea de particule și co-precursorii de silice, astfel încât proprietățile hidrofobe și antibacteriene să fie maxime în condițiile păstrării transparenței acoperirii de protecție;

- acoperirile rezultate prin utilizarea prezentei invenții își păstrează proprietățile chiar dacă pot apărea variații de umiditate sau temperatură, cel puțin în intervalul -10 – 100°C;

- asigură obținerea unor acoperiri inerte, impermeabile, transparente, hidrofobe și prezintă o foarte bună aderență la substrat.

În continuare sunt prezentate două exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Pentru obținerea unei acoperiri hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinată conservării obiectelor de patrimoniu, pe bază de **nanoparticule metalice de argint** se procedează astfel:

Obținerea primului strat al acoperirii:

Într-un vas Erlenmeyer se introduc **0.0138 g de nanoparticule metalice de Ag** și 3 mL de etanol. Particulele sunt dispersate în etanol cu ajutorul unei sonde de ultrasunete. Peste această dispersie se adaugă 2,4 g MPTS; 2,2 g MTMS și 0,35 g HCl 0,1 M. Amestecul obținut se agită magnetic 1h la temperatura camerei pentru hidrolizarea co-precursorilor de silice MPTS și MTMS. Se adaugă apoi 0,09 g de anhidridă maleică, se așteaptă dizolvarea completă a acesteia, după care se introduc 0,48 g de tetraizopropoxid de titan (TIP) și 0,6 mL HCl 0,1 M. Amestecul se menține sub agitare magnetică încă 30 de minute, după care se adaugă 0,04 g de fotoinițiator 2-hidroxi-2-metilpropiofenonă. Se agită încă 30 de minute, iar apoi compoziția lichidă rezultată este aplicată cu ajutorul unei pensule pe diferite suprafețe. Acest prim strat de acoperire este lăsat 24 de h la temperatura camerei pentru formarea rețelei hibride și pentru evaporarea etanolului și a apei din sistem, iar apoi este reticulat suplimentar, prin polimerizarea radicalică a dublelor legături acrilice de la MPTS, fotoinițiată sub acțiunea radiației UV.

Obținerea celui de-al doilea strat al acoperirii:

Într-un pahar Berzelius se introduc 3 mL etanol și 0,04 particule de oxid de zinc cu morfologie flower-like. Particulele sunt dispersate în etanol cu ajutorul unei sonde de ultrasunete. Peste dispersia omogenă obținută, se adaugă 0,6 mL TEOS și 0,6 mL PFOTES. Acest amestec este imediat aplicat prin pensulare peste primul strat al acoperirii.

Exemplul 2

Pentru obținerea unei acoperiri hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinată conservării obiectelor de patrimoniu, pe bază de **particule de oxid de zinc** se procedează într-un mod similar cu cel prezentat la exemplul 1, cu excepția faptului că, la prepararea primului strat al acoperirii, în loc de particulele de Ag se utilizează **0.07 g de particule de oxid de zinc cu morfologie sferică**.

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0428, contract 40PCCDI/2018, derulat cu sprijinul Ministerului Cercetării și Inovării din România, CCCDI – UEFISCDI, prin programul PNCDI III.

29

Procedeu de obținere a unor acoperiri antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere al unor acoperiri hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic, destinate conservării obiectelor de patrimoniu, caracterizat prin aceea că implică următoarele etape:

- a) curățarea suprafeței care urmează a fi tratată;
- b) prepararea dispersiilor de particule cu proprietăți antibacteriene;
- c) depunerea primului strat, cu rol antibacterian, pe suprafețele care trebuie protejate;
- d) după aplicarea primului strat, acesta este lăsat la temperatura camerei timp de 24 h pentru a permite formarea rețelei de silice ca urmare a continuării reacțiilor sol-gel și pentru a avea loc evaporarea substanțelor volatile (etanol și apă);
- e) reticularea cu ajutorul radiațiilor UV a primului strat al acoperirii;
- f) aplicarea celui de-al doilea strat, cu rol de a crește caracterul hidrofob al acoperirii;
- g) după depunerea celui de-al doilea strat, suprafețele tratate sunt lăsate cel puțin 24 de ore la temperatura camerei, înainte de a fi caracterizate acoperirile finale.

2. Procedeu de obținere al unor acoperiri hidrofobe, antimicrobiene și de protecție împotriva factorilor poluanți chimic conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că acoperirile obținute sunt compuse din două straturi: un prim strat având proprietăți antibacteriene și anticorozive și un al doilea strat, cu rol de a crește caracterul hidrofob al acoperirii.

3. Compoziția primului strat al acoperirii, caracterizată prin aceea că este constituită din nanoparticulele metalice de argint, având concentrația de nanoparticule de argint în raport cu cantitatea totală a compoziției amestecului lichid din care a fost preparat primul strat al acoperirii cuprinsă între 0,1 și 0,15% gravimetric sau din particule de oxid de zinc, având concentrația de oxid de zinc în raport cu cantitatea totală a compoziției amestecului lichid din care a fost preparat primul strat al acoperirii cuprinsă între 0,5 și 1%; doi coprecursori de silice filmogeni, metacriloxipropil-trimetoxisilan (MPTS) și metil-trietoxisilan (MTES), aflați într-un raport molar de 1/1 și reprezentând împreună 50 % gravimetric din compoziția lichidă a primului strat de acoperire; tetraizopropoxid de titan (TIP) în proporție de 10,43 % gravimetric față de cantitatea de co-precursori de silice MTES și MPTS; anhidridă maleică (AM), având raportul gravimetric față de TIP de 18,75 %, etanol și acid clorhidric 0,1M.

4. Compoziția celui de-al doilea strat al acoperirii, caracterizată prin aceea că este constituită dintr-un solvent (etanol); nanoparticule de ZnO cu morfologie flower-like și cu

dimensiuni cuprinse între 600 și 1000 nm și având o concentrație de 0,01% gravimetric în etanol; un co-precursor de silice (TEOS) și un co-precursor de silice perfluorurat (PFOTES), ambii având concentrații de 20 % gravimetric față de etanol.

28