



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00615

(22) Data de depozit: 06/10/2021

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. 4/2023

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• OPREA OVIDIU CRISTIAN,
STR. VIRGIL MADGEARU NR. 22, AP. 2-3,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• FICAI ANTON, STR. RAHOVEI NR. 30-32,
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;

• FICAI DENISA, STR. RAHOVEI NR. 30-32,
SC. 2, ET. 1, AP. 11, BRAGADIRU, IF, RO;
• MOTELICA LUDMILA,
STR. VIRGIL MADGEARU, NR. 22, AP. 2-3,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• ANDRONESCU ECATERINA,
CALEA PLEVNEI NR. 141B, BL. 4, ET. 1,
AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• TRUȘCA ROXANA DOINA,
CALEA DOROBANȚILOR, NR. 111-131,
BL. 9, SC. B, ET. 6, AP. 45, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ PE BAZĂ DE CELULOZĂ
ȘI ZnO ÎNCĂRCAT CU CITRONELOL,
PENTRU RESTAURAREA HÂRTIEI DIN DOCUMENTELE
AFECTATE DE MICROORGANISME

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții antimicrobiene pentru restaurarea documentelor pe suport de hârtie afectate de microorganisme. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea a 9,4 g hidroxietil celuloză cu 10 ml suspensie în alcool etilic preparată din 0,5 g ZnO încărcat cu 5% citroneol și 0,1 g glicerină, din care rezultă un gel de tip

metilhidroxietil celuloză decorată cu nanoparticule de ZnO cu morfologie controlată, de formă hexagonală și dimensiuni nanometrice în domeniul 1...20 nm, încărcate cu citroneol, dispersate în alcool etilic, având activitate antibacteriană și antifungică de durată.

Revendicări: 2



COMPOZIȚIE ANTIMICROBIANĂ PE BAZĂ DE CELULOZĂ ȘI ZnO ÎNCĂRCAT CU CITRONELOL, PENTRU RESTAURAREA HÂRTIEI DIN DOCUMENTELE AFECTATE DE MICROORGANISME

Ovidiu-Cristian OPREA, Anton FICAI, Denisa FICAI, Ludmila MOTELICA, Roxana
TRUȘCĂ, Ecaterina ANDRONESCU

Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Prezenta invenție se refera la obținerea unor compoziții tip gel pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de ZnO încărcate cu citranelol pentru restaurarea documentelor pe suport hârtie, cărora le va conferi o protecție antimicrobiană de durată. Una dintre problemele actuale cu care se confruntă bibliotecile, arhivele, dar și colecționarii particulari este reprezentată de degradarea cărților sau documentelor, mai ales a celor depozitate în condiții mai puțin stricte. În urma activității microorganismelor suportul celulozic poate fi deteriorat, de la apariția petelor până la distrugerea completă. Gelul cu derivați de celuloză, cu nanoparticule de ZnO încărcat cu citranelol, prin uscarea rapidă, formează un film de celuloză care va repara zonele deteriorate (rupturi, găuri cu material lipsă etc.). Gelul se poate de asemenea introduce sub literele care s-au desprins de suportul inițial în urma degradării materialului celulozic. Prin uscarea rapidă va acționa ca un veritabil lipici, având însă aceeași compoziție, pe bază de celuloză. Deoarece compoziția conține nanoparticule de ZnO, filmul celulozic rămas după uscare are activitate antimicrobiană și nu mai permite dezvoltarea microorganismelor pe zona tratată. Citranelolul încărcat pe ZnO va potența activitatea antimicrobiană prin sinergism.

În cazul în care se dorește, gelul se poate aplica uniform pe întreaga pagină, după uscare formându-se un film protector peste înscris, cu activitate antimicrobiană, care va sigila și proteja practic întregul document.

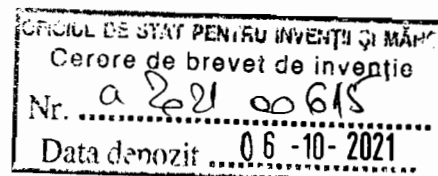
Descrierea stadiului actual

Condițiile improprie de stocare a cărților sau a diverselor documente pe suport celulozic pot genera dezvoltarea bacteriilor, fungilor sau mucegaiurilor pe suprafața acestora. Creșterea și înmulțirea acestor agenți patogeni conduce la producerea unor enzime digestive care alterează și slăbesc structura suportului organic, conducând la apariția petelor sau a unei degradări chiar mai severe. Sporii eliminați de aceste specii patogene prezintă de asemenea un risc importat pentru sănătatea oamenilor.

În momentul de față posibilitățile de restaurare a înscrisurilor afectate de bacterii, fungi și mucegaiuri se bazează pe adăugarea de hârtie japoneză (2 g/m² cu grosime de 0.02 mm). Aceasta se folosește ca material de umplură sau pentru repararea rupturilor, dar în același timp se poate adăuga în strat compact peste un înscris pentru a-l proteja, la această grosime materialul fiind transparent. Totuși acest tip de hârtie nu are activitate antimicrobiană și poate fi în timp deteriorată la rândul ei, de asemenea grosimea nu poate fi micșorată mai mult de 0.02 mm și nici nu poate fi plasată sub litere în cazul deteriorării suportului original.

Problema tehnică

Principala problemă pe care o ridică metodele actuale de restaurare a înscrisurilor deteriorate este ca hârtia japoneză utilizată nu prezintă activitate antimicrobiană, ea reparând zonele afectate, fără a opri însă activitatea microorganismelor, care în final ajung să deterioreze chiar și materialul adăugat. De asemenea acest tip de material utilizat în restaurare nu poate fi realizat mai subțire de 0.02 mm (și la această dimensiune costurile sunt exagerate pentru ca doar o singură firmă produce material atât de subțire). Hârtia japoneză se utilizează pentru întărirea anumitor părți deteriorate sau pentru reconstituirea unor zone lipsă, dar nu poate fi utilizată pentru a fi introdusă sub literele care s-au desprins de suportul celulozic deteriorat.



Soluția tehnică

Compoziția prezentată în acest brevet presupune utilizarea unui gel format din derivați de celuloză în alcool etilic (solvent cu evaporare rapidă, dar care prezintă la rândul său activitate antimicrobiană), fibrele de celuloză fiind decorate cu nanoparticule de ZnO încărcate cu citronelol. Astfel imediat după aplicare, prin evaporarea solventului se poate obține un film celulozic cu grosime la nivel de microni, cu mult mai subțire față de cea mai subțire hârtie japoneză. În plus, filmul celulozic va prezenta activitate antimicrobiană datorită nanoparticulelor de ZnO și a citronelolului. Aplicarea se poate realiza prin pulverizare, pensulare sau adaugare în funcție de natura reparației. Dacă se dorește obținerea unui film cu grosime mai mare, se va aplica gelul de mai multe ori, fiecare aplicare succesivă adăugând un nou strat celulozic micronic. Înscrisurile restaurate cu această compoziție vor avea în structura lor nanoparticule de ZnO și citronelol, deci în acest mod se conferă o activitate antimicrobiană și se pot proteja de viitoare infestări.

Nanoparticulele de ZnO se leagă covalent de structura fibrilară a celulozei și de asemenea rămân prinse în rețeaua de fibre, precum într-o plasă, și vor asigura o activitate antimicrobiană permanentă, care va împiedica reapariția agenților patogeni și dezvoltarea florei microbiene. Citronelolul va potența această activitate a ZnO, prin sinergism, el fiind un component al uleiului esențial de citronela, un compus natural antimicrobian foarte potent. Activitatea antibacteriană și antifungică a nanoparticulelor de ZnO este bine cunoscută motiv pentru care aceste nanoparticule au fost testate și exploatate în numeroase aplicații [1-3]. Nanoparticulele nu au nevoie de stabilizare pentru a-și păstra activitatea antimicrobiană, iar contactul cu pielea umană nu este dăunător, ZnO fiind biocompatibil și considerat ca fiind netoxic. În acest mod se împiedică apariția unor eventuale reacții alergice în cazul în care înscrisurile vin în contact prelungit cu pielea umană și de asemenea, să asigure o interacție suplimentară cu suportul celulozic pe care urmează să fie aplicate.

Alcoolul etilic utilizat pentru obținerea soluțiilor prezintă la rândul său activitate antimicrobiană și în acest fel se asigură o acțiune sinergică cu nanoparticulele de ZnO obținându-se o eliminare a 99.9% dintre bacterii și fungi [1,4]. În acest sens, prezenta cerere de brevet propune o compoziție a gelurilor bazată pe derivați de celuloză, cu nanoparticule de ZnO încărcate cu citronelol, ambii compusi fiind lipsiți de toxicitate față de organismul uman, utilizând alcoolul etilic ca solvent, astfel încât vor exista mai multe clase de substanțe cu activitate antibacteriană și antifungică, sinergică, pentru o mai bună eliminare a microorganismelor patogene. Prezența alcoolului etilic va avea un efect inițial de șoc asupra florei microbiene, el urmând să se evapore rapid apoi.

Alcoolul etilic este ales special și pentru evaporarea rapidă, astfel încât să nu existe efecte adverse asupra structurii celulozice originale. De asemenea alcoolul etilic nu afectează cernelurile utilizate în trecut pentru realizarea înscrisurilor.

Compoziția gelului conține și glicerina în concentrații mici (1%), aceasta conferind o creștere a viscozității (și a stabilității coloidale).

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Avantajele gelului pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de ZnO încărcate cu citronelol, constă în activitatea sinergică, complexă a agenților antimicrobieni, nanoparticule de ZnO, hexagonale, cu dimensiuni mai mici de 20 nm, citronelolul și alcoolul etilic precum și în faptul că se poate asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată după restaurare. Prin aplicări multiple se poate obține o grosime a filmului celulozic antibacterian de la câteva sute de nanometri la câțiva microni. De asemenea este foarte important faptul că fiind o soluție sub formă de gel permite tratarea individuală a diverselor zone afectate, indiferent de dimensiuni (rupturi, găuri, zone lipsă, dar și relipirea literelor de suportul celulozic), în funcție de necesități. Nanoparticulele de ZnO vor adera la fibrele celulozice și vor rămâne atât la suprafața înscrisului cât și în masa suportului celulozic și vor

asigura o activitate antibacteriană și antifungică de durată. Legarea chimică a nanoparticulelor de ZnO și prezența citronelolului va asigura o activitate antimicrobiană prelungită fără implicații negative asupra mediului.

Descriere

Gelul pe bază de derivați de celuloză, cu nanoparticule de ZnO încărcate cu citronelol cu activitate antimicrobiană, este proiectat prin îmbinarea rațională a mai multor componente cu rol complementar și sinergic. Atât nanoparticulele de ZnO, citronelolul cât și alcoolul etilic au activitate antimicrobiană dovedită asupra bacteriilor patogene sau mucegaiurilor. Combinarea lor va conduce la o eficiență sporită a gelului imediat după aplicare. Alcoolul etilic poate fi văzut și ca mediu de transport, asigurând o penetrare rapidă a nanoparticulelor în masa de celuloză, astfel încât nanoparticulele să nu rămână doar la suprafață, ci să se fixeze în textura materialelor tratate. Nanoparticulele de ZnO au capacitatea de a adera la fibrele de celuloză atât la suprafața cât și în masa înscrisului, asigurând prin prezența lor activitatea antibacteriană și antifungică de durată. Prezența în faza inițială a alcoolului etilic și a citronelolului potențează acțiunea microbicidă a nanoparticulelor de ZnO în momentul aplicării produsului. Produsul se va găsi în flacoane cu un conținut de aproximativ 20 mL, suficient pentru tratarea unor înscrisuri cu grad de deteriorare avansat. Produsul poate fi stocat o perioadă îndelungată fără a-și pierde proprietățile.

Cele mai importante compoziții propuse sunt prezentate în cele ce urmează:

Exemplul 1:

Gel format din hidroxietil celuloză decorată cu nanoparticule de ZnO (cu morfologie controlată, cu formă hexagonală și cu dimensiuni nanometrice, în domeniul 1-20 nm) încărcate cu citronelol, în alcool etilic. Pentru obținerea gelului se utilizează 9.4 g de hidroxietil celuloză care se amestecă cu 10 mL suspensie în alcool etilic obținută din 0.5 g ZnO încărcat cu 5% citronelol și 0.1 g glicerină.

Exemplul 2:

Gel format din metilhidroxietil celuloză decorată cu nanoparticule de ZnO (cu morfologie controlată, cu formă hexagonală și cu dimensiuni nanometrice, în domeniul 1-20 nm) încărcate cu citronelol, în alcool etilic, dispersate în alcool etilic. Existența grupelor -OH de pe suprafața nanoparticulelor de ZnO va permite totodată o foarte bună aderență pe suprafețele celulozice, legăturile de H formate fiind suficient de puternice pentru o persistență de lungă durată. Pentru obținerea gelului se utilizează 9.4 g de metilhidroxietil celuloză care se amestecă cu 10 mL suspensie în alcool etilic obținută din 0.5 g ZnO încărcat cu 5% citronelol și 0.1 g glicerină.

Revendicări

1. Compoziție și procedeu de aplicare a compoziției, tip gel, alcătuit din derivați de celuloză și nanoparticule de ZnO cu morfologie controlată, dimensiune sub 20 nm, încărcate cu citronelol, **caracterizată prin aceea că** îmbină acțiunea mai multor componente cu activitate antimicrobiană / antifungică: nanoparticule de ZnO, cu formă hexagonală, cu dimensiune controlată în domeniul 1-20 nm și citronelolul. Nanoparticulele de ZnO sunt încărcate cu citronelol și sunt dispersate în alcool etilic, soluția coloidală fiind utilizată pentru obținerea gelului cu derivați ai celulozei.
2. Procedeu de tratare a înscrisurilor deteriorate, caracterizat prin aceea că gelurile de la punctul 1 sunt aplicate prin pulverizare, pensulare sau adăugare, volatilizarea alcoolului etilic permițând formarea de filme celulozice cu activitate antimicrobiană, care restaurează suportul înscrisului. Nanoparticulele de ZnO rămân pe suprafața sau în masa filmului celulozic și vor asigura o activitate antimicrobiană de durată, citronelolul încărcat pe nanoparticulele de ZnO potențând această acțiune.