



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00653

(22) Data de depozit: 19/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

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

(72) Inventatori:
• ION RODICA-MARIANA, STR.VOILA NR.3,
BL.59, ET.1, SC.3, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RIZESCU CLAUDIU EDUARD,
STR.NICOLAE GRIGORESCU, NR.26, TITU,
DB, RO;

• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL. 59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU
OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6,
AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A, SC.
1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;
• RĂUT IULIA, ALEEA BARAJUL BISTRIȚA
NR. 12, BL. 4, ET. 4, AP. 54, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN MARIANA,
ȘOS.COLENTINA, NR.19, BL.OD57, ET.10,
AP.43, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **HIDROXID TERNAR DUBLU LAMELAR IMPERMEABIL
ȘI ACTIVITATE ANTIMICROBIANĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un hidroxid ternar dublu lamelar pe bază de Zn, Al și Ag utilizat în industria construcțiilor civile și/sau industriale pentru conservarea și reabilitarea clădirilor de patrimoniu și la un procedeu de obținere a acestuia. Hidroxidul ternar dublu lamelar Zn - Al - Ag LHD conform invenției este constituit din 14...15 părți de aluminiu nanohidrat, 23...24 părți azotat de zinc hexahidrat, o parte azotat de argint, 9...10 părți hidroxid de sodiu și 22...23 părți de carbonat de sodiu decahidrat, părțile fiind exprimate în greutate, hidroxidul ternar având proprietăți de impermeabilitate îmbunătățite și acțiune antimicrobiană inhibitoare ridicată față de *Staphylococcus aureus* și tulpinile fungice *Candida albicans*, *Aspergillus niger* și *Penicillium chrysogenum*. Procedeu de obținere conform invenției constă în

dizolvarea în apă distilată a 14...15 părți de azotat de Al nanohidrat, 23...24 părți azotat de Zn hexahidrat și o parte de azotat de Ag, rezultând soluția 1, care se amestecă în picătură într-un vas de reacție, sub agitare riguroasă, timp de 10...15 min., cu o soluție 2 preparată separat prin dizolvarea în apă distilată a 9...10 părți hidroxid de sodiu, 22...23 părți de carbonat de sodiu decahidrat, precipitatul rezultat fiind maturat în soluția matcă timp de 5...7 h la o temperatură de 70°C ± 10%, urmat de răcire la temperatura camerei, filtrare în vid, spălare cu apă până la obținerea unui pH neutru și uscare în aer liber la o temperatură de 70°C.

Revendicări: 3
Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cereșe de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 00653
Data depozit	19-10-2022

15

HIDROXID TERNAR DUBLU LAMELAR IMPERMEABIL ȘI ACTIVITATE ANTIMICROBIANĂ

Invenția se referă la un hidroxid ternar dublu lamelar pe bază de zinc, aluminiu și argint, la procedeul de obținere al acestuia și modul de utilizare în industria construcțiilor civile și/sau industriale în conservarea și reabilitarea clădirilor de patrimoniu. Hidroxidul ternar dublu lamelar pe bază de zinc-Zn⁺², aluminiu- Al⁺³ și argint-Ag⁺¹ prezintă stabilitate ridicată din punct de vedere chimic și termic, biocompatibilitate ridicată, capacitate excelentă de schimb de anioni, capacitate excelentă de schimb de cationi, oferă proprietăți de impermeabilitate și antimicrobiene stratului aplicat pe suprafețe. Procedeul de obținere a acestui compozit constă în amestecarea soluției de azotat de aluminiu nonahidrat, azotat de zinc hexahidrat, azotat de argint cu soluția de hidroxid de sodiu cu carbonat de sodiu decahidrat, diluate inițial în apă distilată, în picătură cu agitare riguroasă maturare în soluția matcă, filtrare în vid și spălare până la pH neutru și uscare în aer.

Se cunosc o serie de brevete de invenție referitoare la compoziții hidroxid dublu stratificate, astfel:

Brevetul **102139212 Method for preparing hydrotalcite supported silver catalyst and application thereof**, dezvăluie o metodă de preparare a unui catalizator de argint pe suport cu sarcină scăzută și activitate ridicată prin utilizarea hidrotalcitului ca purtător în domeniul tehnic al preparării catalizatorului. Hidrotalcitul este utilizat ca purtător, iar atomii de argint cu activitate catalitică sunt puternic dispersați și ancorați strâns pe fața cristalină de înaltă energie a hidrotalcitului prin utilizarea unei matrice de puncte hidroxil uniforme și a unei orientări diferite a feței cristalului hidrotalcitului, astfel încât particulele de argint sunt mai active. Invenția prezintă metoda de preparare a catalizatorului de argint, iar metoda are avantajele echipamentului și procesului simplu, randament ridicat, comoditate în producție, granularitate scăzută a argintului preparat și reproductibilitate bună. Când catalizatorul este aplicat în sinteza oxidului de stiren prin oxidarea catalitică a stirenului, viteza de conversie a reactanților este mare, iar selectivitatea unui produs este mare (surse www.patentscope.com; epo.com).

Invenția **CN109758616 Novel osteogenesis promotion material and preparing method thereof** prezintă un material LDH, un material AL/LDH, o metodă de preparare



14

a celor două materiale și aplicarea materialelor în prepararea unui material de postageneză pentru tratarea necrozei capului femural, a defectelor osoase și/sau a osteoporozei. Componentele LDH preparate sunt hidroxidul monostrat Mg-Al-Yb, iar prin efectul reciproc al grupărilor hidrofile, alendronat de sodiu este încărcat pe suprafața LDH. LDH și AL/LDH sunt utilizate pentru accelerarea postagenezei unei zone de osteonecroză, iar AL/LDH poate favoriza creșterea densității osului din zona necrozei, accelerând în același timp postageneza părții implantate a materialului. În prezent, o metodă principală pentru tratarea clinică a necrozei capului femural în perioada timpurie implică faptul că decompresia miezului este combinată cu transplantul osos, iar AL/LDH și LDH pot fi utilizate ca material de transplant osos după decompresia miezului; în plus, pentru pacienții cu întregul corp care suferă de osteoporoză, AL/LDH este utilizat ca material pentru umplerea zonei de osteonecroză și este promovată creșterea densității osoase a întregului corp. Invenția are la bază Mg^{+2} , Al^{+3} , Yb^{+3} (surse www.patentscope.com; epo.com).

Brevetul **CN114082410 SERS substrate based on novel composite material, and preparation method thereof**, dezvăluie o metodă de preparare a unui substrat SERS pe baza unui nou material compozit. Metoda de preparare cuprinde următoarele etape: S1, sintetizarea NP-urilor Au@Ag cu o structură miez-înveliș; S2, sintetizând Ag NP; S3, sintetizarea Ag NPs@CoNi-LDH; S4, sintetizarea AgNPs@CoNi-LDH@GO: dispersarea Ag NPs@CoNi-LDH preparată în etapa S3 în etanol, adăugarea a 2 mg/mL de lichid de dispersie de oxid de grafen, încălzirea soluției amestecate într-o baie de apă la 60°C, agitare violentă timp de 2 ore, centrifugare, colectare a precipitatului, spălare cu etanol și redispersare în etanol pentru a obține lichidul de dispersie de etanol al Ag NPs@CoNi-LDH@GO; și S5, pregătirea substratului SERS: distribuirea lichidului de dispersie de etanol Au@AgNPs preparat în etapa S1 pe o matriță, efectuarea uscării la aer, distribuirea unui strat de lichid de dispersie de etanol Ag NPs@CoNi-LDH@GO preparat în etapa S4 și îndepărtarea mușchiiului după uscare naturală la aer, obținând astfel substratul SERS. Substratul SERS preparat prin metoda de preparare are o capacitate mare de adsorbție și poate fi utilizat pentru detectarea simultană și rapidă a dimetilsulfoxidului și a 2,4-di-terț-butilfenolului. (surse www.patentscope.com; epo.com).

În invenția **CN110652989, CdS/ZnCrLDH composite photocatalyst preparation method and product thereof, and applications of CdS/ZnCrLDH composite**



photocatalyst, este dezvăluită o metodă de preparare a fotocatalizatorului compozit CdS/ZnCr LDH și un produs al acestuia, precum și aplicații ale fotocatalizatorului compozit CdS/ZnCr LDH. Metoda de preparare cuprinde: dizolvarea unei surse de sulf și a unei sări de cadmiu într-o soluție de etilendiamină, agitare și efectuarea unei reacții solvotermale; efectuarea filtrării prin aspirație, spălare, uscare și șlefuire pentru a obține nano-sârme CdS; dispersarea cu ultrasunete a nano-firelor CdS în apă, adăugarea unei sări de zinc și o sare de crom și agitare; reglarea valorii pH-ului, agitare și efectuarea unei reacții hidrotermale; și efectuarea filtrării prin aspirație, colectarea precipitatului, spălarea și uscarea pentru a obține fotocatalizatorul compozit. Conform metodei de preparare a invenției, nano-firele CdS sunt modificate cu ZnCr LDH pentru a construi heterojoncțiunea, în care combinarea perechilor de găuri de electroni foto-induse în CdS este inhibată eficient prin încărcarea cu ZnCr LDH, astfel încât să îmbunătățească performanța fotocatalitică a materialului; iar rezultatele testului de performanță fotocatalitică ale fotocatalizatorului compozit CdS/ZnCr LDH sub lumină vizibilă arată că rata de îndepărtare a cromului hexavalent în 30 de minute poate atinge 100% (surse www.patentscope.com; epo.com).

Brevetul 114481199 Ternary metal layered hydroxide NiFeV-LDH and preparation method and application thereof, furnizează un hidroxid stratificat de metal ternar NiFeV-LDH și o metodă de preparare și de aplicarea acestuia. Hidroxidul stratificat de metal ternar NiFeV-LDH are o structură de nanofoaie încrucișată, are o suprafață specifică mai mare și locuri active mai expuse, este mai benefic pentru transferul de electroni și eliberarea gazului generat și are o conductivitate bună, o conductivitate ridicată și poate fi aplicat în domeniul electrochimiei. Materialul are un suprapotențial scăzut și prezintă o stabilitate ultra-puternică în condiții de densitate mare de curent. Prin urmare, hidroxidul stratificat de metal ternar NiFeV-LDH dezvăluit de această invenție are avantajele unei activități ridicate și stabilității ridicate atunci când este aplicat la o reacție electrochimică de degajare a oxigenului în apă (OER) și poate realiza o cataliză eficientă și stabilă a OER. În plus, materiile prime de NiFeV-LDH sunt ieftine și ușor de obținut, iar costul de producție este scăzut. Hidroxidul ternar stratificat metalic NiFeV-LDH este utilizat în OER cu apă electrolizată, iar OER poate fi catalizat eficient și stabil. Metoda de preparare a hidroxidului stratificat de metal ternar NiFeV-LDH este simplă, hidroxidul stratificat de metal ternar NiFeV-LDH poate fi preparat prin adoptarea



unei metode simple de sinteză hidrotermală într-o singură etapă, materiile prime sunt ieftine și ușor de obținut, iar metalul ternar hidroxidul stratificat NiFeV-LDH poate fi aplicat producției industriale pe scară largă (surse www.patentscope.com; epo.com).

În invenția **113058543 Application of 'respiration-photosynthesis' imitated layered TiO₂/LDH adsorbent in degradation of organic pollutants in water body**, se dezvăluie aplicarea unui adsorbant TiO₂/LDH stratificat imitat de „respirație-fotosinteză” în degradarea poluanților organici dintr-un corp de apă. Adsorbantul este un material compozit TiO₂/LDH stratificat format prin luarea particulelor de TiO₂ ca fotocatalizator și încărcarea particulelor de TiO₂ pe un substrat LDH stratificat de hidroxid dublu de magneziu-aluminiu. Adsorbantul păstrează structura stratificată inițială a LDH, este compus cu TiO₂ după ce a fost stratificat de LDH, este în contact cu suprafața unui strat de LDH în măsura maximă și are proprietatea de a imita respirația-fotosinteză. Adsorbantul depășește problema că rata de adsorbție a unui adsorbant tradițional este limitată de dinamica de regenerare prea lentă, poluanții sunt îmbogățiți prin efectul de adsorbție, apoi degradarea poluanților și regenerarea adsorbantului se realizează prin fotocataliza sub lumina soarelui și utilizare ciclică. Adsorbantul dezvăluit de invenție are o capacitate de adsorbție relativ mare asupra coloranților organici, iar adsorbantul are structură compactă și densitate mare a porilor, astfel încât rata de adsorbție a poluanților este îmbunătățită, iar adsorbantul poate fi aplicat în domeniile protecției mediului, inginerie chimică și altele asemenea (sursa www.patentscope.com).

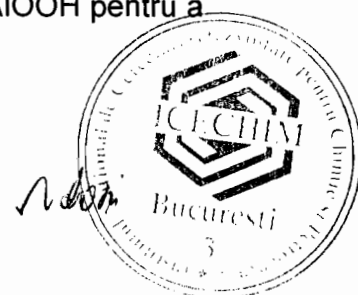
În brevetul **WO2017221526 - FUNCTIONAL LAYER INCLUDING LAYERED DOUBLE HYDROXIDE, AND COMPOSITE MATERIAL**, se prezintă un strat funcțional care include un hidroxid dublu stratificat (LDH), stratul funcțional menționat prezentând nu numai o conductivitate ionică excelentă, dar și o rezistență excelentă la alcalii și un material compozit prevăzut cu respectivul strat funcțional. Stratul funcțional include un LDH și are conductivitate ionică de hidroxid. Când LDH este scufundat într-o soluție apoasă de hidroxid de potasiu de 5 mol/L incluzând oxid de zinc la o concentrație de 0,4 mol/L, timp de trei săptămâni la 70°C, nu apar modificări în microstructura suprafeței și structura cristalină. Invenția **108330472, Method for enhancing corrosion resistance of LDH (Layered Double Hydroxide) coating layer on surface of magnesium alloy**, dezvăluie o metodă de îmbunătățire a rezistenței la coroziune a unui strat de acoperire LDH (Layered Double Hydroxide) pe suprafața aliajului de magneziu

11

Metoda cuprinde următoarele etape: lustruirea suprafeței și tratarea de ungere a unui produs din aliaj de magneziu, prepararea unei soluții de LDH, creșterea LDH pe suprafața aliajului de magneziu, prepararea unei soluții de inhibitor de coroziune și depunerea unui inhibitor de coroziune. Metoda se caracterizează prin următoarele etape: (a) efectuarea pretratării aliajului de magneziu; (b) prepararea soluției de LDH; (c) creșterea LDH pe suprafața aliajului de magneziu; (d) prepararea soluției de inhibitor de coroziune; (e) depunerea inhibitorului de coroziune, scufundarea aliajului de magneziu pe care este depus LDH-ul în soluția de inhibitor de coroziune, înmuiera timp de 12 până la 72 de ore la o temperatură normală, scoaterea aliajului de magneziu și spălarea curată cu apă și uscare cu aer sau uscare la aer. Conform metodei dezvăluite de invenție, prin detectarea curbei de polarizare potențiodinamică, densitatea curentului de coroziune este redusă la 1 nanoamper sau mai puțin.

Brevetul **113793762, Preparation method and application of graded core-shell ZnO/NiCo-LDH electrodematerial**, dezvăluie o metodă de preparare a unui material de electrod ZnO/NiCo-LDH miez-înveliș gradat. Metoda de preparare cuprinde următoarele etape: (1) prepararea pânzei de carbon cu o matrice unidimensională ZnOnano care crește la suprafață; (2) pregătirea pânzei de carbon cu un nano-matrice ZnO miez-cochiliu gradat care crește la suprafață; (3) pregătirea materialului de electrod ZnO/NiCo-LDH miez-înveliș gradat. Metoda de preparare a materialului electrodului ZnO/NiCo-LDH cu miez gradat este simplă în faza procesului și are o operabilitate ridicată, materialul electrodului ZnO/NiCo-LDH cu miez gradat obținut este bun în stabilitate și performanță capacitivă și este fezabil, o bază teoretică și o bază teoretică sunt furnizate pentru producția industrială și aplicarea stocării de energie a nanomaterialelor funcționale (surse www.patentscope.com; epo.com).

Invenția **111564324, Preparation method of carbon cloth@sheet-shaped cobalt-aluminum hydrotalcite flexible electrode**, prezintă o metodă de preparare a unui electrod flexibil de hidrotalcit de cobalt-aluminiu în formă de pânză de carbon, se referă la domeniul tehnic al pregătirii electrodului flexibil de supercondensator și rezolvă problemele de capacitate mică a electrodului și durata de viață scurtă de încărcare și descărcare în perioada anterioară. Metoda de preparare cuprinde următoarele etape: (1) tratarea unei pânze de carbon prin utilizarea acidului azotic; (2) prepararea unui sol de AlOOH; (3) acoperirea suprafeței pânzei de carbon tratată cu sol de AlOOH pentru a



obține CC@AlOOH; și (4) realizarea creșterii in situ prin luarea CC@AlOOH. Are un șablon pentru a obține un electrod flexibil CC@CoAl-LDH. Conform metodei de preparare, AlOOH este folosit ca șablon și sursă de aluminiu pentru a dezvolta o structură asemănătoare foii CoAl-LDH pe pânza de carbon in situ, astfel încât CoAl-LDH să poată fi în contact suficient și ferm cu pânza de carbon, astfel încât pentru a reduce rezistența internă a electrodului, iar capacitatea de încărcare a CoAl-LDH pe pânza de carbon poate fi îmbunătățită, astfel încât pânza de carbon să aibă posibilitatea de industrializare; iar CoAl-LDH sintetizat este într-o formă de nanofoaie și are o suprafață specifică mare, astfel încât electrodul flexibil preparat are o capacitate și densitate de putere mare (surse www.patentscope.com; epo.com).

Toate aceste invenții nu folosesc materiile utilizate în invenția noastră și diferă procedeele de obținere, prezentate în invențiile de mai sus, de procedeul de obținere prezentat în invenția noastră.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția noastră constă într-un material care depus pe suport de zidărie îmbunătățește proprietățile fizice, mecanice ale stratului cât și proprietățile antimicrobiene, precum și procedeul de obținere și de utilizare a materialului hidroxid ternar dublu lamelar. Materialul hidroxid ternar dublu lamelar Zn-Al-AG LHD se obține din 14..15 părți azotat de aluminiu nonahidrat, 23...24 părți azotat de zinc hexahidrat, o parte azotat de argint, 9..10 părți hidroxid de sodiu, 22..23 părți carbonat de sodiu decahidrat, părți exprimate în greutate. Procedeul de obținere constă în dizolvarea în apă distilată a 14..15 părți azotat de aluminiu nonahidrat, 23...24 părți azotat de zinc hexahidrat, o parte azotat de argint rezultând soluție 1, care se amestecă în picătură într-un vas de reacție sub agitare riguroasă, timp de 10 ...15 minute, cu soluție 2 preparată separat prin dizolvarea în apă distilată a 9..10 părți hidroxid de sodiu, 22..23 părți carbonat de sodiu decahidrat. Precipitatul rezultat de LDH se maturează în soluție matcă timp de 5...7 h la o temperatură de $70^{\circ}\text{C} \pm 10\%$, urmat de răcire la temperatura camerei, filtrare la vid, spălare cu apă până la obținerea unui pH neutru, urmat de uscare în aer liber la 70°C .

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeu ușor de realizat datorită sintezei ușoare și ecologice
- rezultă costuri reduse,
- non-toxicitate, reabilitate structurală și compozițională

- biocompatibilitate ridicată, flexibilitate compozițională în cationi și anioni,
- capacitate excelentă de schimb de anioni,
- hidroxizii dubli lamelari sunt ușor de adaptat în materiale hibride funcționale și nano- compozite pentru aplicații
- îmbunătățește proprietățile fizice, mecanice ale stratului cât și proprietățile antimicrobiene

În continuare se dau exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1

Într-un vas cu capacitatea de 150 ml se introduc 100 ml apă distilată peste care se adugă 11,25 g azotat de aluminiu nonahidrat, 17,84 g de azotat de zinc hexahidrat și 0,76 g de azotat de argint – se agită pînă la dizolvarea materialelor solide rezultă soluția nr.1, în alt vas cu capacitatea de 150 ml se introduc 7,2 g hidroxid de sodiu și 17,16 g de carbonat de sodiu decahidrat în 100 ml apă distilată supuse procesului de dizolvare în urma căruia rezultă soluția nr.2. Într-un vas de 500ml, dotat cu agitator, se toarnă pe o cale de picurare soluția nr.1 și simultan prin a doua cale de picurare se toarnă soluție nr.2 în timp de 10 minute cu agitare riguroasă rezultând precipitatul de LDH care se maturează în soluția matcă timp de 6 h la temperatura de 70°C, după care se răcește la temperatura camerei, se filtrează la vid și se spală cu apă distilată pînă la obținerea unui pH neutru, urmat de uscare în aer liber la temperatura de 70°C –rezultă în final hidroxidul ternar dublu lamelar de Zn-Al-Ag LDH de culoare gri.

Exemplul 2

Într-un vas cu capacitatea de 150 ml se introduc 100 ml apă distilată peste care se adugă 14 g azotat de aluminiu nonahidrat, 23 g de azotat de zinc hexahidrat și 1 g de azotat de argint – se agită pînă la dizolvarea materialelor solide obținându-se soluția nr.1, în alt vas cu capacitatea de 150 ml se introduc 9 g hidroxid de sodiu și 22 g de carbonat de sodiu decahidrat în 100 ml apă distilată supuse procesului de dizolvare în urma căruia rezultă soluția nr.2. Într-un vas de 500ml, dotat cu agitator, se toarnă pe o cale de picurare soluția nr.1 și simultan prin a doua cale de picurare se toarnă soluția nr.2 în timp de 10 minute cu agitare riguroasă rezultând precipitatul de LDH care se maturează în soluția matcă timp de 6 h la temperatura de 70°C, după care se răcește la temperatura camerei, se filtrează la vid și se spală cu apă distilată pînă la obținerea



unui pH neutru, urmat de uscare în aer liber la temperatura de 70°C – în final rezultă hidroxidul ternar dublu lamelar Zn-Al-Ag LDH de culoare gri

Exemplul 3

Într-un vas cu capacitatea de 150 mm se introduc 100 ml apă distilată peste care se adugă 15 g azotat de aluminiu nonahidrat, 24 g de azotat de zinc hexahidrat și 1 g de azotat de argint – se agită până la dizolvarea materialelor solide obține soluția nr.1, în alt vas cu capacitatea de 150 mm se introduc 10 g hidroxid de sodiu și 23 g de carbonat de sodiu decahidrat în 100 ml apă distilată supuse procesului de dizolvare în urma căruia rezultă soluția nr.2. Într-un vas de 500ml, dotat cu agitator, se toară pe o cale de picurare soluția nr.1 și simultan prin a doua cale de picurare se toarnă soluție nr.2 în timp de 10 minute cu agitare riguroasă rezultând precipitatul de LDH care se maturează în soluția matcă timp de 6½ h la temperatura de 80°C, după care se răcește la temperatura camerei, se filtrează la vid și se spală cu apă distilată până la obținerea unui pH neutru, urmat de uscare în aer liber la temperatura de 70°C, rezultând în final hidroxidul ternar dublu lamelar Zn-Al-Ag LDH de culoare gri.

Testarea activității antimicrobiene la probe de argila

Materiale și metode

Compușii de testat: Proba de hidroxid ternar Zn-Al-Ag LDH a fost sterilizată prin autoclavare timp de 20 minute la 121°C. Suspensia a fost preparată prin transferul pulberilor sterile Zn-Al-Ag LDH în apa ultrapură sterilă (200 mg/ml), urmată de sonicare timp de 5 minute. Ulterior, probele au fost mixate 5 ore la 160 rpm pe agitator orbital Heidolph Unimax 1010, și menținute peste noapte în incubator fără agitare. Suspensia rezultată a fost utilizată în testarea activității antimicrobiene.

Microorganisme. Pentru testarea activității antimicrobiene au fost selectate următoarele tulpini microbiene: bacteria Gram pozitivă *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, și tulpinile fungice *Candida albicans* ATCC 10231, *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*.

Medii de cultura. Compoziția mediului Mueller-Hinton solid (g/L): 2, extract de carne; 1.5, amidon; 17.5 cazein hidrolizată; 17, agar; pH = 7.2–7.4.

7

Compoziția mediului mediul Sabouraud solid (g/L):10, peptona; 40, glucoza;15, agar; pH = 5.6.Compoziție AFS (apa fiziologică sterilă) (g/l): 8.5, NaCl.

Mediile astfel preparate au fost sterilizate 20 minute la 121°C. După sterilizare și răcire au fost turnate în placi Petri sterile.

Mod de lucru: Metoda disc difuzimetrică cu inoculare sub formă de spot și disc (pe discuri neimpregnate Bio Rad) a fost utilizată pentru a determina activitatea antimicrobiană a probei testate. Testele s-au efectuat în plăci Petri pe mediu agarizat specific, mediu Mueller Hinton în cazul tulpinii bacteriene *S. aureus*, și respectiv, mediu Sabouraud pentru tulpinile fungice *C. albicans*, *A. niger*, *P.chrysogenum*.

Inoculul de lucru a fost reprezentat de o suspensie în A.F.S. realizată dintr-o cultură proaspătă de 18 - 24h (3-4 colonii izolate), cu o densitate de $1-3 \times 10^5$ UFC/ml, ajustată nefelometric (etalon McFarland 0,5 = 1.5×10^8 UFC/ml) și spectrofotometric prin măsurarea absorbanței. Probele de argila au fost inoculate în patru repetiții, câte 30 μ l/spot sau disc, pe mediul însămânțat în pânza cu inoculul microorganismelor testate, cu densitatea de $1-3 \times 10^5$ UFC/ml. Plăcile au fost incubate 24 de ore la 37°C în cazul tulpinii bacteriene, 24 ore pentru *C. albicans* la 28°C și 48-72 de ore la 28°C în cazul fungilor filament și *Asperillusniger* și *Penicillium chrysogenum*.

Activitatea antimicrobiană s-a evaluat prin măsurarea diametrului zonei de inhibiție, zonei clare (halou) ce apare în jurul inoculării argilelor.

Rezultatele testelor conform metodei difuzimetrice sunt prezentate în figurile 1,2,3 și 4 și Tabelul 1.

Microorganismele	Diametrul zonei de inhibiție (mm)	
	Aplicare pe disc 30 μ l	Aplicare în spot 30 μ l
<i>S. aureus</i>	12,0	17,0
<i>C. albicans</i>	10,0	15,0
<i>A.niger</i>	9.5	10,5
<i>P.chrysogenum</i>	13	14.5

Tabel 1. Diametrul zonei de inhibiție

Între tulpinile testate, proba Zn-Al-Ag LDH a exercitat acțiunea inhibitoare mai ridicată față de *S. aureus* (17,0 mm) > *C. albicans* (15,0 mm) > *P. chrysogenum* (14.5 mm) > *A.niger* (10.5 mm).



Test de absorbție a apei

Aplicarea particulelor de Zn-Al-Ag LDH pe suprafața unor modele de caramizi (40x40x40mm) create în laborator din materiale de construcție este o practică obișnuită pentru a identifica metode de generare a unei suprafețe hidrofobe. Pietrele artificiale s-au obținut în laborator din gips, nisip (2:1) și apă. Inițial s-a omogenizat gipsul cu nisipul, iar după aceea s-a adăugat apa, până când s-a obținut consistența unei creme, s-a turnat într-o matriță, ulterior s-au uscat în etuvă timp de 9 ore, la temperatura de 40 °C și după aceea 3 ore la 100 °C. Pietrele obținute în formă de cub au o dimensiune de 40x40x40 mm. Această metodă crează o suprafață hidrofobă, pentru a împiedica pătrunderea apei în materialul de construcție. Proba de Zn-Al-Ag LHDa fost aplicată pe caramizile de laborator prin spray-ere (S) sau prin pensulare (P). Testul de absorbție a apei (AA) a fost efectuat pentru a determina gradul de absorbție pentru probele investigate. Acest parametru este strâns legat de gradul de deteriorare a artefactelor, respectiv de eficacitatea tratamentelor de conservare. Testul de AA presupune uscarea probelor într-un cuptor timp de 8 ore la 50 °C. După uscare, probele au fost lăsate la temperatura camerei să se răcească și apoi cântărite (W_1). Ulterior, probele au fost imersate în apă distilată timp de 24 de ore, la temperatura camerei. După 24 de ore, probele au fost scoase din apă, șterse cu un prosop de hârtie și cântărite (W_2). AA a fost calculată utilizând *ecuația (1)*. Determinările pe eșantioanele pregătite în laborator au fost efectuate, în conformitate cu EN 1015-3.

$$AA = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \text{ (}\% \text{)} \quad (1)$$

Proba	W_1	W_2	Absorbție apă
martor	74.0169	100.991	36.4432
3P	79.6243	102.7976	29.1033
3S	82.4976	107.8864	30.7752

Teste mecanice

Testul de rezistență la compresiune s-a făcut cu un ciocan de încercare Silver Schmidt Hammer Proceq, tip L cu energie de impact 0,735 Nm, în conformitate cu ASTM C805. Intervalul de testare a rezistenței cu ciocanul Silver Schmidt este de la 10-100 N/mm². S-au efectuat 10 măsurători pentru fiecare probă, iar înregistrările s-au făcut la o distanță minimă de testare de 25 mm între fiecare două puncte de testare și o distanță minimă de margine de 25 mm. Ciocanul a fost poziționat la 90° în jos, iar valoarea numărului de recul (Q) este calculată ca medie a citirilor cu scopul de a găsi o relație între duritatea suprafeței și rezistență la compresiune cu o eroare acceptabilă. S-au folosit măsurătorile numărului de recul și apoi s-a determinat rezistența la compresiune conform ASTM C805. Pentru fiecare probă s-au efectuat 10 măsurători, iar ciocanul se poziționează perpendicular pe suprafața probei. Valoarea numărului de reculuri se calculează ca media aritmetică, pentru a găsi o relație între duritatea suprafeței și rezistența la compresiune, cu o eroare acceptabilă.

Rezistența la compresiune, exprimată în MPa, s-a calculat utilizând ecuația (2):

$$R_{\text{ez. Compr}} = 2,77 \cdot e^{0,048 \cdot Q} \quad (2)$$

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

Proba	Q masurat								Q medie	compressive strength, MPa
Martor	21.5	20.5	22	20.5	21.5	20.5	21.5	20.5	21.063	7.613
3P	21	21.5	22.5	22.5	22	21	21	21.5	21.625	7.821
3S	21	22	22	23	22	22	21.5	21	21.813	7.892

HIDROXID TERNAR DUBLU LAMELAR IMPERMEABIL ȘI ACTIVITATEANTIMICROBIANĂ

Revendicări

1. Hidroxid ternar dublu lamelar Zn-Al-AG LHD caracterizat prin aceea că se obține din 14..15 părți azotat de aluminiu nonahidrat, 23...24 părți azotat de zinc hexahidrat, o parte azotat de argint, 9..10 părți hidroxid de sodiu, 22..23 părți carbonat de sodiu decahidrat, părți exprimate în greutate.
2. Hidroxid ternar dublu lamelar Zn-Al-AG LHD, conform revendicării 1, caracterizat prin proprietăți de impermeabilitate îmbunătățite prin aplicarea pe suprafețele de zidărie, acțiunea antimicrobiană, inhibitoare ridicată față *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, și tulpinile fungice *Candida albicans* ATCC 10231, *Asperillusniger*, *Penicillium chrysogenum*.
3. Procedeu de obținere a hidroxidului ternar dublu lamelar Zn-Al-Ag LHD, conform revendicării 1, caracterizat prin următoarele etape: dizolvarea în apă distilată a 14..15 părți azotat de aluminiu nonahidrat, 23...24 părți azotat de zinc hexahidrat și o parte azotat de argint rezultând soluția 1, care se amestecă în picătură într-un vas de reacție, sub agitare riguroasă, timp de 10 ...15 minute, cu soluție 2 preparată separat prin dizolvarea în apă distilată a 9..10 părți hidroxid de sodiu, 22..23 părți carbonat de sodiu decahidrat, precipitatul rezultat de LDH se maturează în soluția matcă timp de 5...7 h la o temperatură de $70^{\circ}\text{C} \pm 10\%$, urmat de răcire la temperatura camerei, filtrare la vid, spălare cu apă până la obținerea unui pH neutru, urmat de uscare în aer liber la 70°C .

