



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00614**

(22) Data de depozit: **06/10/2022**

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

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA "BABEŞ-BOLYAI" DIN CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- UNIVERSITATEA "1 DECEMBRIE 1918"
DIN ALBA IULIA, STR.GABRIEL BETHLEN NR.5, ALBA IULIA, AB, RO

(72) Inventatori:

- POPA DORIN, STR.PLEVNEI, NR.26,
ALBA IULIA, AB, RO;
- PRODAN DOINA FIRUȚA,
STR. PROFESOR CIORTEA, NR.5, SC.2,
AP.44, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- MOLDOVAN MARIOARA, STR. VIILE NADAŞEL NR. 52, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;

- SAROŞI LIANA CODRUȚA,
STR. GURGHIU NR. 4, AP. 25,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- CUC STANCA, STR. URUŞAGULUI NR.117 E, AP.2, FLOREŞTI, CJ, RO;
- POPA MARIA, STR.PLEVNEI NR.26,
ALBA IULIA, AB, RO;
- VARVARA SIMONA CAMELIA,
STR.VÂRTOP, NR.6, ALBA IULIA, AB, RO;
- IVAN OANA RALUCA, STR. OCTAVIAN PALER, NR.5, ALBA IULIA, AB, RO;
- CARPA RAHEDA, STR.CEZAR BALTAG, NR.22, AP.2, CLUJ- NAPOCA, CJ, RO;
- FURTOS GABRIEL, STR.NADASEL, NR.55, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

Această publicație include și modificările descrierii, revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin. (20) din HG nr. 547/2008

(54) MORTAR HIDRAULIC CU ADITIVI PE BAZĂ DE PULBERI CU OXID DE GRAFENĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compozitie de mortar hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi de oxid de grafenă și la un procedeu de obținere a acestuia. Compoziția de mortar hidraulic conform inventiei este constituită din următoarele părți componente exprimate în procente masice: 15...16% var hidraulic de tip NHL 3,5 ca și liant, 66...67% nisip cu granulația < 1 mm ca și agregat, 15...16% apă menajeră și 1% aditivi pe bază de amestecuri de pulberi cu grafene funcționalizate GO-Ag-Fly Ash sau GO-ZnO-TiO₂, care conțin în procente masice următoarele elemente: 50%GO-Ag și 50%GO-Fly sau

50%GO-ZnO și 50%GO-TiO₂. Procedeul de obținere conform inventiei constă în amestecarea într-un vas cu capac a aditivilor pe bază de pulberi cu grafene funcționalizate cu liantul, pentru a se evita pierderile de aditivi, după care se adaugă agregatul și se preamestecă toate ingredientele uscate, urmată de adăugarea treptată a apei curate până la obținerea consistenței dorite.

Revendicări inițiale: 2

Revendicări amendate: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Cerere de brevet de Invenție	
Nr.	2022 CC 614
Data depozit 06 -10 - 2022	

8

DESCRIEREA INVENTIEI

Obiectivul actualului brevet îl constituie elaborarea unei compozиii de mortar hidraulic cu aditivi pe bază de pulbere de oxid de grafenă, destinat pentru întreținerea și restaurarea zidăriei clădirilor de patrimoniu, cu proprietăți corespunzătoare utilizării lor în acest scop.

Poluarea are un impact semnificativ asupra întreținerii clădirilor, mai ales a celor de patrimoniu iar costul de întreținere sau de reparații poate să-l depășească pe cel prevăzut pentru construcțiile noi. Mortarele istorice sunt de obicei mortare slabe care se sfârâmă la atingere. Există situații în care folosirea unui mortar de ciment a creat probleme, dovedindu-se ineficientă. Așadar dezvoltarea de noi materiale capabile să asigure tratamente de protecție a clădirilor vechi rămâne un obiectiv important.

Liantul (varul) din mortarele hidraulice poate avea grade diferite de reactivitate în funcție de impuritățile de silice și alumina care sunt prezente în etapa de calcinare. În prima etapă are loc calcinarea varului la temperatură înaltă (~1250 °C), când pe lângă oxidul de calciu (CaO) rezultă și alți compuși secundari. În etapa a doua are loc hidratarea CaO rezultând hidroxidul de calciu Ca(OH)₂, iar în etapa a treia are loc carbonatarea, când Ca(OH)₂ reacționează cu dioxidul de carbon (CO₂) rezultând carbonatul de calciu și apă. Producții secundare rezultă în urma calcinării (silicați și aluminați de Ca), reacționează și aceștia în etapa a doua cu apă; producții lor de reacție reacționează în etapa a treia cu CO₂ rezultând un gel de silice hidratat. Eficiența mortarului pe bază de var hidraulic depinde de rapiditatea etapei de carbonatare [1].

Unul din obiectivele importante care vizează restaurarea și întreținerea clădirilor istorice este obținerea unui mortar antimicrobian cu rol de atenuare a coroziunii microbiene cauzate de metabolismul microbial. O mare parte a clădirilor vechi se află în prezent într-o stare de degradare datorită umidității și condițiilor induse de mediul înconjurător. La o umiditate relativă de peste 65% microorganismele, ciupercile, algele și lichenii se dezvoltă rapid putând fi evidențiate uneori, pe suprafața zidăriei vechi sub forma unor pete întunecate (maronii sau negre). Datorita umidității și a sărurilor alcaline conținute în liant, materia organică este dizolvată și transportată la suprafața zidăriei, unde se depune odată cu evaporarea apei. Acțiunea microbială este influențată de factorii fizici, chimici și biologici reprezentând una din cauzele principale care are ca rezultat deteriorarea clădirilor vechi fiind numită și biodeteriorare [2]

Datele din literatură relevă faptul că oxidul de grafenă (GO) poate fi considerat un material versatil, putând fi utilizat cu success în mai multe domenii de activitate ca: electronica, mediu, biomedicină și de ce nu, în construcții [3-5]. Grupările funcționale cu oxigen (hidroxil, carboxil, epoxi și cetonă), prezente atât pe suprafața foilor de GO dar și pe marginile lor [6], pot ajuta la funcționalizarea GO. De asemenea, silanizarea pulberii de GO, introdusa ca aditiv în material, poate contribui la îmbunătățirea adheziunii materialului la stratul suport [7-8].

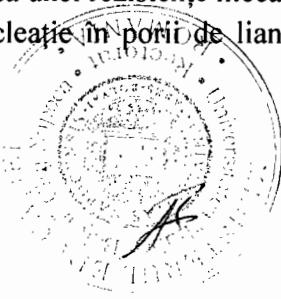
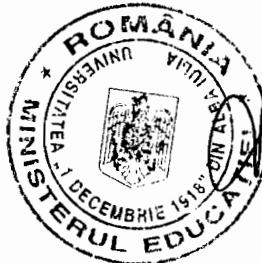


7

În literatură, există raportări diferite despre activitatea antibacteriană a GO. Într-un studiu se raportează că GO induce o activitate antibacteriană împotriva *E. coli* mai mare decât GO redusă sau grafitul [9] iar în alt studiu, dimpotrivă, odată cu adaugarea GO la mediul de cultură, a fost înregistrată o creștere bacteriană [10]. De aceea s-a încercat, datorită capacitații de funcționalizare a GO, prin introducerea unor nanoparticule (de exemplu Ag, Zn, Ti, Fly ash), să se crească capacitatea antibacteriană a GO.

Se poate presupune că mecanismele antibacteriene ale aditivilor pe bază de pulberi de oxid de grafenă în combinație cu metale grele, împotriva microorganismelor de la suprafață sau din interiorul materialelor de construcție, se pot datora unor reacții dintre ionii metalici care se dizolvă treptat și reacționează cu unele grupări ca: tiol (-SH), amino (-NH₂) sau cu alte grupări funcționale existente în proteinele și acizii nucleici ai bacteriilor, perturbând astfel stabilitatea osmotică a celulei prin inhibarea/inactivarea unor enzime necesare metabolismului energetic pentru desfășurarea vieții celulare, conducând astfel la moartea bacteriilor [11]. De asemenea, inducerea proprietăților antibacteriene este influențată de forma și mărimea nanoparticulelor cu care bacteriile vin în contact [12,13]. De exemplu, nanoparticule de Ag cu dimensiuni <30 nm pot acționa eficient atât împotriva bacteriilor Gram- pozitive cât și a celor Gram- negative [14]. Membrana exterioară a bacteriilor gram-negative conține numeroase canale umplute cu apă (porine) permitând schimbul compușilor cu greutate moleculară mică cu mediul [15]. Pe de altă parte, peretii celulari ai bacteriilor Gram- pozitive sunt mai groși și astfel se pot reduce considerabil locurile de ancorare pentru cationii metalici pe peretele celular bacterian [16]. Prin atasarea nanoparticulelor de Ag la membrana celulară a bacteriilor, acestea provoacă daune prin găurirea membranei celulare, conducând în final la moartea bacteriilor [17]. Atracția și interacțiunea dintre nanoparticulele din aditivii utilizați în compozitia mortarelor cu bacteriile cu care materialul vine în contact, sunt mai puternice cu cât dimensiunea nanoparticulelor este mai redusă și dacă acestea prezintă un potențial zeta pozitiv, putând controla astfel activitatea antimicrobiană a materialului. Potențialul zeta se referă la interfața care separă fluidul mobil de fluidul care rămâne atașat la suprafață. Trebuie tinut cont de faptul că în contactul cu apa, sau cu celulele, nanoparticulele eliberează doar o anumită cantitate de Ag/Zn/Ti cationic. Dacă nanoparticulele cu potențialul zeta pozitiv întâlnesc o suprafață bacteriană încărcată negativ se dezvoltă forțe electrostatice puternice, care favorizează pătrunderea nanoparticulelor în membranele bacteriene [16].

Cenușa zburătoare (Fly ash) este un produs secundar al centralelor termice pe cărbune, putând fi utilizată într-o anumită proporție, ca agregat fin (umplutură) în mortare [18]. Este formată din particule sferice, de obicei între 10 și 100 de microni, capabile să îmbunătățească fluiditatea și lucrabilitatea mortarului proaspăt. În unele studii, s-a raportat că adăugarea de pulbere de GO cu Fly Ash poate îmbunătăți rezistența materialului la atacul sulfatului și, de asemenea, poate contribui la obținerea unei rezistențe mecanice mai bune. GO poate contribui la formarea unor centri de nucleație în porii de liant, ducând la o creștere a produselor de hidratare [19].



7

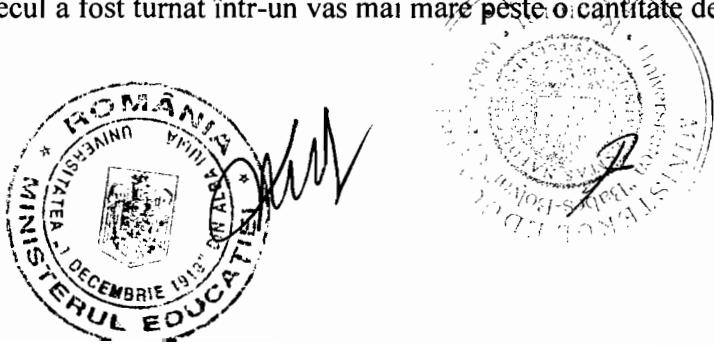
În 2017, Faria [5] a investigat pentru prima dată impactul încorporării GO (în procente de 0,05%, 0,1%, 0,5% și 1%) în mortare naturale de var hidraulic, asupra proprietăților materialelor tradiționale utilizate în reabilitarea clădirilor de patrimoniu. La adăosul unor procente mici de GO, rezistența la încovoiere s-a menținut constantă iar rezistența la compresiune a fost ușor mai mare în comparație cu mortarul de referință; pentru adăosuri mai mari de GO, a obținut o rezistență la încovoiere ușor redusă în timp ce rezistența la compresiune a fost mai mare.

Problema tematică, pe care o rezolvă invenția, se referă la obținerea unor rețete de mortare hidraulice cu o adeziune îmbunătățită la stratul suport, capabile să inducă o activitate antibacteriană pe suprafetele restaurate a zidăriei vechi, care vine în contact cu fungii, mucegaiul și bacteriile, datorită condițiilor de mediu dar și datorita materialului vechi cu rolul de strat suport. Rezistențele mecanice ale mortarului au fost ușor îmbunătățite tocmai pentru a nu crea un dezechilibru între materialele vechi utilizate și cele folosite pentru restaurare.

Procedeul de obținerea al nanomaterialelor pe baza de pulberi cu oxid de grafenă utilizate ca aditivi în componiția mortarelor s-a concentrat în primă etapă pe obținerea GO prin metoda Hummer [20].

În etapa a doua a urmat funcționalizarea GO. În cazul pulberii de GO funcționalizată cu argint (GO-Ag), mai întâi s-a obținut suspensia de nanoparticule de Ag. S-a pornit de la o soluție A de azotat de argint (AgNO_3), preparată prin adăugarea a 3,4 g de AgNO_3 în 20 ml de apă distilată. Soluția B a fost preparată prin dizolvarea a: 1 g de polivinilpirolidonă (PVP), 1 g de glucoza și 1 g hidroxid de sodiu (NaOH) în 60 ml de apă distilată. Soluția B a fost încălzită la 60°C, sub agitare continuă iar apoi soluția A a fost adăugată prin picurare în soluția B. Amestecul obținut a fost agitat timp de 30 min. O suspensie apoasă de 30 cm³ de GO a fost ultrasonată timp de 30 de minute și a fost adăugată peste soluția de nanoparticule de argint preparată anterior, într-un raport de masă GO:Ag de 2:1 față de cantitatea inițială de azotat de argint. Amestecul a fost ultrasonat timp de 2 ore și apoi a fost lăsat în repaos, la loc întunecat, până a doua zi. După aceea a fost filtrat și spălat în mod repetat cu apă distilată, până când s-a atins o valoare a pH-ului de 5,5–6. Precipitatul obținut a fost apoi transferat într-un recipient de plastic și plasat la congelator până a doua zi cand a fost liofilizat.

Pentru obținerea nanopulberii de oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de Zn (ZnO- Sigma Aldrich), s-a pornit de la două soluții diferite care au fost preparate după cum urmează: (a) s-au adăugat 7,5 g de pulbere GO peste 100 cm³ apă distilată și amestecul a fost ultrasunat timp de 30 min la viteza maximă; (b) S-a adăugat pulbere de ZnO (GO: ZnO = 1:20 (g/g) în 750 cm³ apă distilată, peste care s-au adăugat 15 cm³ NaOH (pH 9,5) și amestecul a fost supus unui tratament cu ultrasunete timp de 30 de minute la viteza maximă. Cele două soluții au fost combinate, iar ultrasonarea a fost continuată timp de încă 45 de minute, după care a fost efectuată o agitare magnetică la o temperatură de 50 °C. După aceste etape, amestecul a fost turnat într-un vas mai mare peste o cantitate de apă distilată



de trei ori mai mare. Soluția rezultată a fost amestecată și lăsată să stea până a doua zi. La final, amestecul a fost filtrat și spălat în mod repetat cu apă distilată, până când s-a atins un pH de 5,5–6. Precipitatul obținut a fost distribuit în două recipiente de plastic și pus la congelator până a doua zi când a fost liofilizat.

Obținerea pulberii de oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de titan (TiO_2), și a pulberii de oxid de grafenă funcționalizată cu cenușă zburatoare (Fly Ash), s-a realizat prin metoda descrisă la obținerea pulberii de GO funcționalizate cu oxid de Zn.

În etapa a treia, silanizarea fiecărei pulberi liofilizate de GO, GO-Ag și GO-ZnO, GO-TiO₂ și GO-Fly ash a fost efectuată în același mod, utilizând APTES (3-aminopropil) trietoxisilan (APTES).

Pulberea liofilizată de GO a fost adăugată peste toluen, în proporție de 0,1 g GO/40 cm³ toluen (C₇H₈) și apoi a fost supusă unui tratament cu ultrasunete timp de 30 min. S-a adăugat silanul (0,1 g GO/1,6 cm³ APTES) iar apoi s-a realizat o agitare magnetică timp de 3 ore, după care, amestecul s-a lăsat în repaus până a doua zi. A urmat filtrarea și spălarea cu toluen a amestecului rezultat pentru a îndepărta silanul nereacționat, după care acesta s-a uscat la 50°C.

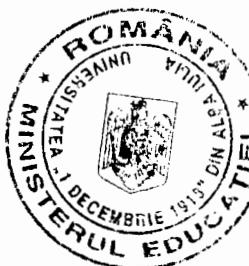
Mortarele care fac obiectul acestui brevet sunt compuse din: var, nisip, apă și aditivi experimentali precum: pulbere de oxid de grafenă, sau amestecuri de pulberi pe bază de grafene funcționalizate (obținute conform rețetelor menționate), menite să îmbunătățească caracteristicile mortarului clasic de var hidraulic. Ca liant s-a folosit un var hidraulic natural NHL3.5, ca agregat- nisip fin cu o distribuție a mărimii particulelor de la câteva zeci de microni la 1 mm și apă menajeră curată. Raportul volumetric liant/agregat a fost 1:2,5 iar raportul apă/amestec (liant și aditiv) a fost 1,05. Conținutul de liant, agregat și apă a fost menținut constant, variind doar cantitatea și tipul de aditiv în raport cu cantitatea de var hidraulic natural NHL3.5.

Au fost preparate 6 tipuri de mortare de var hidraulic, conform rețetelor din Exemplele 1-6, menținând rețeta mortarului de bază, stabilită anterior. S-au variat doar cantitatea și tipul de aditivi, în raport cu liantul; în cazul amestecurilor de aditivi, s-a variat raportul dintre aceștia în amestecul raportat la liant.

Se prezintă în continuare 6 exemple de obținere a mortarelor hidraulice cu aditivi pe bază de pulberi cu grafene.

Exemplul 1. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv de oxid de grafenă (M-1% GO)* cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% pulbere de oxid de grafenă funcționalizată cu Ag raportată și adăugată în prealabil la cantitatea de var.

Adăugarea pulberii de GO la cantitatea de var stabilită, în funcție de cantitatea de mortar uscat necesară, se realizează cu ajutorul unor vase dozatoare sau se cântărește cantitatea de var, peste care se adaugă 1% pulbere de GO. Amestecarea varului cu pulberea



DAN



X

de GO se realizează 5 minute, într-un malaxor cu capac, pentru a evita împrăștierea pulberilor. Peste amestecul var-aditiv se adaugă treptat nisipul cu ajutorul unor vase dozatoare. Amestecul rezultat se ambalează în saci de hârtie, pe eticheta cărora trebuie să se regăsească cantitatea de mortar uscat și cantitatea de apă care trebuie adăugată. Pentru obținerea pastei de mortar, cantitatea de apă recomandată pentru a fi adăugată este calculată ca raport gravimetric apă/amestec (liant și aditiv) și este de 1,05. Adaugarea apei se realizează treptat.

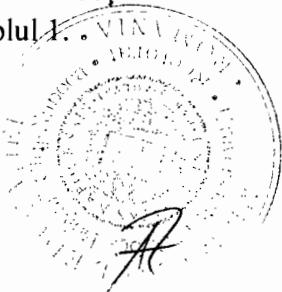
Exemplul 2. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv de oxid de grafenă funcționalizată (M- 5% GO-ZnO)* cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% pulbere de oxid de grafenă funcționalizată cu Zn, raportată și adăugată în prealabil la cantitatea de var.

Modul de obținere a mortarului uscat cu 5% GO-ZnO este la fel ca cel descris în Exemplul 1.

Exemplul 3. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv pe bază de amestec de pulberi (M-5% (GO-Ag-Fly ash))* cu: oxid de grafenă funcționalizată cu argint (GO-Ag) și oxid de grafenă funcționalizată cu Fly ash (GO-Fly ash) cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% amestec de pulberi de grafene funcționalizate, raportat și adăugat în prealabil la cantitatea de var. *Raportul celor două pulberi din amestec este de 1:1.* Modul de obținere a mortarului uscat cu 5% (GO-Ag-Fly ash) este la fel ca cel descris în Exemplul 1.

Exemplul 4. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv pe bază de amestec de pulberi (M-5% (GO-Ag-Fly ash))* cu: oxid de grafenă funcționalizată cu argint (GO-Ag) și oxid de grafenă funcționalizată cu Fly ash (GO-Fly ash) cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% amestec de pulberi de grafene funcționalizate, raportat și adăugat în prealabil la cantitatea de var. *Raportul celor două pulberi din amestec este de 3:1.* Modul de obținere a mortarului uscat cu 5% (GO-Ag-Fly ash) este la fel ca cel descris în Exemplul 1.

Exemplul 5. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv pe bază de amestec de pulberi (M-5% (GO-ZnO-TiO₂))* cu: oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de zinc (GO-ZnO) și oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de titan (GO-TiO₂) cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% amestec de pulberi de grafene funcționalizate, raportat și adăugat în prealabil la cantitatea de var. *Raportul celor două pulberi din amestec este de 1:1.* Modul de obținere a mortarului uscat cu 5% (GO-ZnO-TiO₂) este la fel ca cel descris în Exemplul 1.



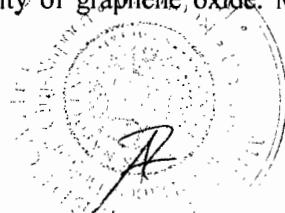
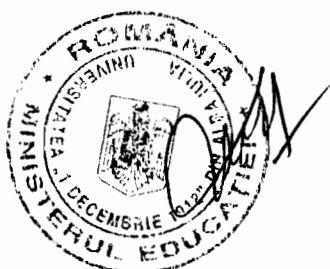
Exemplul 6. Se realizează un *mortar hidraulic cu aditiv pe bază de amestec de pulberi (M-5% (GO-ZnO-TiO₂)* cu: oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de zinc (GO-ZnO) și oxid de grafenă funcționalizată cu oxid de titan (GO-TiO₂) cu următoarea compoziție: var hidraulic NHL 3,5 /nisip în raport volumetric 1:2,5 și 5% amestec de pulberi de grafene funcționalizate, raportat și adăugat în prealabil la cantitatea de var. *Raportul celor două pulberi din amestec este de 3:1.* Modul de obținere a mortarului uscat cu 5% (GO-ZnO-TiO₂) este la fel ca cel descris în Exemplul 1.

REVENDICĂRI

1. Compoziția mortarelor hidraulice cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă/ amestecuri de grafene funcționalizate este destinată pentru întreținerea și reabilitarea zidăriei clădirilor de patrimoniu. Această compoziție ajută la îmbunătățirea adeziunii la stratul suport al mortarelor hidraulice clasice și contribuie la inducerea unei activități antibacteriene a suprafeței restaurate care este predispusă, datorită condițiilor de mediu, la mucegai sau la contactul cu alte bacterii sau fungi.
2. Compoziția componentelor uscate ale mortarelor hidraulice cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă/ amestecuri de grafene funcționalizate, conform actualului brevet, este formată din var hidraulic NHL3,5 utilizat ca liant, nisip cu granulație sub 1 mm utilizat ca agregat și aditivi cu grafene.

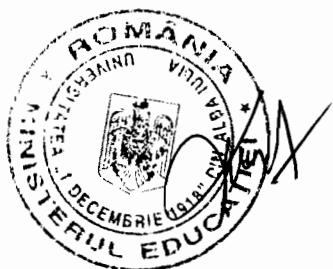
Referințe

1. Zacharopoulou, G. (2009). Interpreting chemistry and technology of lime binders and implementing it in the conservation field. Conservar Património, (10), 41-53
2. Popa, D., Carpa, R., Moldovan, M., Prodan, D., Varvara, S., Columbeanu, M., & Popa, M. (2019). Culturable bacterial communities from the, spoiled walls of the heritage buildings. J. Environ. Prot. Ecol, 20, 773-780
3. Sun, M., Li, J. (2018). Graphene oxide membranes: Functional structures, preparation and environmental applications. Nano Today, 20, 121-137.
4. Han, S., Sun, J., He, S., Tang, M., & Chai, R. (2019). The application of graphene-based biomaterials in biomedicine. American Journal of Translational Research, 11(6), 3246.
5. Faria, P., Duarte, P., Barbosa, D., & Ferreira, I. (2017). New composite of natural hydraulic lime mortar with graphene oxide. Construction and Building Materials, 156, 1150-1157.
6. Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., ... & Chhowalla, M. (2009). Atomic and electronic structure of graphene-oxide. Nano letters, 9(3), 1058-1063.
7. Lee, C. Y., Bae, J. H., Kim, T. Y., Chang, S. H., & Kim, S. Y. (2015). Using silane-functionalized graphene oxides for enhancing the interfacial bonding strength of carbon/epoxy composites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 75, 11-17.
8. Vuppaldadium, S. S. R., Agarwal, T., Kulanthaivel, S., Mohanty, B., Barik, C. S., Maiti, T. K., ... Banerjee, I. (2020). Silanization improves biocompatibility of graphene oxide. Materials Science and Engineering: C, 110, 110647.



St

9. Liu, S., Zeng, T. H., Hofmann, M., Burcombe, E., Wei, J., Jiang, R., ... Chen, Y. (2011). Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS nano*, 5(9), 6971-6980.
10. Ruiz, O. N., Fernando, K. S., Wang, B., Brown, N. A., Luo, P. G., McNamara, N. D., ... & Bunker, C. E. (2011). Graphene oxide: a nonspecific enhancer of cellular growth. *ACS nano*, 5(10), 8100-8107.
11. Qiu, L., Dong, S., Ashour, A., & Han, B. (2020). Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. *Construction and Building Materials*, 260, 120456.
12. Lazar, V. (2011). Quorum sensing in biofilms—how to destroy the bacterial citadels or their cohesion/power?. *Anaerobe*, 17(6), 280-285.
13. Periasamy, S., Joo, H. S., Duong, A. C., Bach, T. H. L., Tan, V. Y., Chatterjee, S. S., ... & Otto, M. (2012). How *Staphylococcus aureus* biofilms develop their characteristic structure. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(4), 1281-1286.
14. Collins, T. L., Markus, E. A., Hassett, D. J., & Robinson, J. B. (2010). The effect of a cationic porphyrin on *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. *Current microbiology*, 61(5), 411-416.
15. Li, X. Z., Nikaido, H., & Williams, K. E. (1997). Silver-resistant mutants of *Escherichia coli* display active efflux of Ag⁺ and are deficient in porins. *Journal of bacteriology*, 179(19), 6127-6132.
16. Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., & Galdiero, M. (2015). Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 20(5), 8856-8874.
17. Rai, M., Kon, K., Ingle, A., Duran, N., Galdiero, S., & Galdiero, M. (2014). Broad-spectrum bioactivities of silver nanoparticles: the emerging trends and future prospects. *Applied microbiology and biotechnology*, 98(5), 1951-1961.
18. Baboo, R.; Kumar, S.; Kumar, S. Effect of fly ash on mortat mixes with quarry dust as fine aggregate. *Mat. Sci. Eng. Mat.* 2014, 2014, 626425
19. Gao, Y., Jing, H., Fu, G., Zhao, Z., & Shi, X. (2021). Studies on combined effects of graphene oxide-fly ash hybrid on the workability, mechanical performance and pore structures of cementitious grouting under high W/C ratio. *Construction and Building Materials*, 281, 122578
20. Vuppalaadumma, S.S.R.; Agarwalb, T.; Kulanthaivela, S.; Mohantyc, B.; Barikc, C.S.; Maitib, T.K.; Pald, S.; Pala, K.; Banerjeea, I. Silanization improves biocompatibility of graphene oxide. *Mater. Sci. Eng. C* 2020, 110, 110647



[Handwritten signature]

REVENDICĂRI

1. Compoziția mortarelor hidraulice cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă/ amestecuri de grafene funcționalizate este destinată pentru întreținerea și reabilitarea zidăriei clădirilor de patrimoniu. Această compozиie ajută la îmbunătățirea adeziunii la stratul suport al mortarelor hidraulice clasice și contribuie la inducerea unei activități antibacteriene a suprafetei restaurate care este predispusă, datorită condițiilor de mediu, la mucegai sau la contactul cu alte bacterii sau fungi.

2. Compoziția componentelor uscate ale mortarelor hidraulice cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă/ amestecuri de grafene funcționalizate, conform actualului brevet, este formată din var hidraulic NHL3,5 utilizat ca liant, nisip cu granulație sub 1 mm utilizat ca agregat și aditivi cu grafene.



REVENDICĂRI
MODIFICATE



UBB.TechTransfer

Universitatea de
București
Institutul de
Inginerie
și Tehnologie
Învățare și
Cercetare

REVENDICĂRI

1. Compoziție de mortar hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă caracterizată prin aceea că conține, în procente de masă: 15-16% var hidraulic de tip NHL 3.5 ca și liant, 66-67 % nisip cu granulație sub 1 mm ca și agregat, 15-16 % apă menajeră și 1% aditivi pe bază de amestecuri de pulberi cu grafene funcționalizate (GO-Ag-Fly Ash) sau (GO-ZnO-TiO₂), care conțin în procente de masă: (50% GO-Ag și 50% GO-Fly Ash) sau (50% GO-ZnO și 50% GO-TiO₂).

2. Procedeu pentru obținerea mortarului hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă caracterizat prin aceea că, aditivii pe bază de pulberi cu grafene funcționalizate se amestecă în prealabil cu liantul într-un vas cu capac, cu scopul de a evita pierderile de aditivi, urmând adăugarea agregatului și preamestecarea tuturor ingredientele uscate, după care se adaugă treptat apă curată, până la obținerea consistenței dorite.

Data,

20.02.2023

INVENTATOR

Doina PRODAN

RECTOR

Prof. Univ. Dr. Daniel DAVID

