



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00773

(22) Data de depozit: 28/11/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

- FISTOȘ TOMA, STR.SPICULUI, NR.31, ONEȘTI, BC, RO;
- FIERĂSCU RADU CLAUDIU, STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18, ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;

- BRAZDIS ROXANA-IOANA, STR.SG.CONSTANTIN APOSTOL, NR.16, BL.C2, AP.512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- BAROI ANDA- MARIA, ALEEA LILIAUL, NR.8, JUPITER, MANGALIA, CT, RO;
- FIERĂSCU IRINA, STR.ION MANOLESCU, NR.2, BL.129, SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- MELINESCU MIHAELA- ALINA, STR.ALUNIȘULUI, NR.4, BL.11A, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 4, 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;
- DITU LIA MARA, BD.REPUBLICII, NR.183, BL.8C1, AP.35, PLOIEȘTI, PH, RO;
- CURUTIU CARMEN, STR.DRUMUL FERMEI, NR.73, C25, POPEȘTI-LEORDENI, IF, RO

(54) **ACOPERIRE HIDROFOBĂ CU PROPRIETĂȚI DE AUTOCURĂȚARE ȘI ANTIMICROBIENE PENTRU ELEMENTELE ARTIFICIALE ALE CONSTRUCȚIILOR VERNACULARE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material nanocompozit de acoperire cu proprietăți de autocurățare și antimicrobiene pentru elemente de construcție cu conținut ridicat de siliciu ale patrimoniului cultural. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: modificare a fazei siloxanice compusă din hexadeciltrimetoxisilan și trietoxi(octil)silan în amestec de alcool etilic și alcool izobutilic adus la pH 3,5...4, cu nano-SiO₂ comercial, timp de 24 h, sub agitare mecanică, adăția de componentă fotocatalitică

TiO₂, respectiv, componenta antimicrobiană fosfatică compusă din amestec de hidroxiapatită și parahopeite, sintetizate în laborator, eventual, adăugare de ZnO cu dimensiunea particulei sub 50 nm, rezultând un material compozit sub formă de dispersie alcoolică cu acțiune multiplă de protecție și consolidare a materialelor de construcție cu conținut ridicat de nisip.

Revendicări: 3

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	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 0773
Data depozit	28-11-2022

**ACOPERIRE HIDROFOBĂ CU PROPRIETĂȚI DE AUTOCURĂȚARE ȘI ANTIMICROBIENE
PENTRU ELEMENTELE ARTIFICIALE ALE CONSTRUCȚIILOR VERNACULARE ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA**

Prezenta invenție se referă la un material nanocompozit de acoperire cu proprietăți de autocurățare, de fotodegradare și antimicrobiene, ce conferă protecție (consolidare) pentru elementele artificiale de construcție din compoziția construcțiilor vernaculare (materiale cu conținut ridicate de silice), bazat pe nanocompozite hidrofobe polimerice modificate cu silice amorfă (având rol consolidant și de autocurățare), o componentă fotocatalitică (în vederea reducerii acumulării de poluanți, biofilm și particule pe aceste suprafețe), la care se adaugă o componentă cu efect antimicrobian, dispersate într-o soluție alcoolică.

Patrimoniul cultural nu e reprezentat doar de monumentele clasate pe lista monumentelor istorice de categorie A, ci și de arhitectura construcțiilor vernaculare mai puțin cunoscute sau de arhitectura celor tradiționale. Acest patrimoniu trebuie privit ca o moștenire valoroasă care, printr-o corectă administrare, poate deveni sursa de bunăstare a comunității.

Activitatea de conservare-restaurare a bunurilor culturale mobile s-a dezvoltat în ultimii 40 de ani. Măsurile de conservare pot să asigure patrimoniului o protecție de lungă durată, dacă și numai dacă se aplică, în totalitatea lor, tuturor obiectelor și în mod permanent. Deoarece, conservarea preventivă reprezintă: - singura cale prin care bunurile culturale pot fi apărute de procesele inevitabile de degradare; - poate bloca acțiunea factorilor implicați în procesele de degradare, indiferent că aceștia sunt chimici, fizici sau biologici, materialele de curățare special concepute pentru conservarea patrimoniului cultural au fost dezvoltate abia în anii 1980-1990. Până la începutul secolului XX, îndepărtarea solului sau a materialelor generice nedorite era efectuată în principal folosind solvenți organici, uneori îngroșați cu polimeri naturali sau sintetici.

Distrugerea relicvelor istorice și a monumentelor este de obicei legată de coroziunea biologică, cauzată de un spectru de produse metabolice asociate microorganismelor ce include enzime, acizi organici și anorganici, aminoacizi, compuși organici, toxine, pigmenți, s.a. Mecanismul deteriorării depinde de cele mai multe ori de structura materialelor pe care cresc microorganismele implicate în biodeteriorare, în timp ce compoziția chimică a substratului determină genul microorganismului. Stratul deteriorat, adică produșii de coroziune, formați prin reacții chimice între materialul original și chimicalele din mediu, precum gazele din aer și sărurile din sol sau apă, depind atât de natura materialului artefactului cât și de natura factorilor. Metodele și tehnicile de curățare sunt atât de natura mecanică, cât și de natura chimică. Întrebările

frecvente care apar in astfel de cazuri sunt: „ce păstrăm ?” sau „ce înlăturăm ?”. Aceasta problema apare deoarece nu exista o delimitare exacta intre straturi, iar deteriorarea poate continua.

Aplicarea agenților de acoperire naturali sau sintetici este considerată a fi cea mai bună soluție durabilă pentru atenuarea fenomenelor de degradare induse de diverși factori. Performanța agenților de protecție a patrimoniului cultural impun cerințe speciale care trebuie îndeplinite precum compatibilitate și stabilitate. Caracteristicile chimice și fizice ale materialelor, precum și rezistența acestora la agenții de degradare (inclusiv atacul microbiologic), limitează alegerea acestora.

Sistemele de curățare a obiectelor de patrimoniu pot include dispersii și geluri pe bază de alcool polivinilic (PVA), poli(metacrilat de hidroxietil), polivinilpirolidonă sau microemulsii bazate pe ciclosiliconi.

Posibilele dezavantaje se datorează: (i) utilizării unor cantități semnificative de agenți tensioactivi, necesari pentru stabilizarea picăturilor de apă în solvenți apolari, care pot rămâne ca reziduuri eventual nocive pe suprafețele artistice; și (ii) unii dintre compușii utilizați în aceste tipuri de formulări au fost identificați recent ca și compuși toxici.

Brevetul CN103703085B revendică o acoperire netedă, rezistentă la zgârieturi, cu auto-reparare, iar suprafața descrisă este formată prin absorbția unui lichid inert din punct de vedere chimic, de înaltă densitate, care este fabricată pe suprafața solidelor, fiind caracterizată la scară micrometrică și nanometrică.

Brevetul WO2019215324A1 revendică compoziții pentru formarea unui material hidrofob sau superhidrofob, compoziția cuprinzând o componentă poliolică având în medie cel puțin două grupări hidroxil per moleculă; un component izocianat având în medie cel puțin două grupări izocianat per moleculă; o singură populație de nanoparticule având o dimensiune a particulei mai mică de 1 ppm și un solvent; în care populația de nanoparticule reprezintă cel puțin 5% în greutate din totalul componentului poliolic, al componentului izocianat și al populației de nanoparticule.

Brevetul CN107629627B revendică un strat impermeabil multifuncțional hidrofob o metodă de preparare și aplicare a acestuia cu următoarele componente (în părți în greutate): 30-45 părți substanță filmogenă, 4-8 părți materie primă hidrofobă impermeabilă, 0,3-0,6 părți agent auxiliar, 0,5-2 părți substanță permeabilă inhibitor de rugină, o cantitate adecvată de pigment, 1-6 părți de agent de îngroșare, 1-12 părți de diluant activ, 3-6 părți de agent de întărire, 30-45 părți de umplutură și 30-50 părți de agent de întărire amină spirociclică.

Brevetul CN107136075B revendică o formulare a unui aerosol antibacterian și anticoroziv cu protecție dublă pentru relicvele culturale antice și metoda de aplicare a acesteia.

Brevetul WO2014025356A1 revendică compoziții de acoperire hidrofilă și metode de fabricare și utilizare a compozițiilor. Compozițiile pot include cel puțin un oxid organic metalic și cel puțin un pigment fotocatalitic anorganic.

Pentru a respecta regulile și principiile restaurării și a materialelor cu toxicitate scăzută, **scopul** acestei invenții este realizarea unui material nanocompozit de acoperire, care să exercite simultan proprietăți de autocurățare, de fotodegradare și antimicrobiene, ce conferă protecție (consolidare) pentru elementele artificiale de construcție cu conținut ridicat de siliciu (ceramică, arsă sau nearsă, chirpici) din compoziția construcțiilor vernaculare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în dezvoltarea unui material stabil, ușor de aplicat, cu toxicitate redusă față de mediu și sănătatea umană, care să prezinte **simultan** efecte consolidante, de autocurățare, efect fotocatalitic și efect antimicrobian, dedicat elementelor de construcție cu conținut ridicat de nisip.

Materialul compozit, conform invenției, este reprezentat de o dispersie alcoolică, realizată în amestec etanol: alcool izobutilic 1:1 (v/v), conținând o fază siloxanică (compusă din hexadecyltrimethoxysilane HDTES și triethoxy(octyl)silane OTES modificate cu nano-SiO₂ comercial (15nm, în concentrație de 7 mg/mL solvent), TiO₂ (dimensiunea de particule sub 25 nm, în raport între 1:3...3:1, față de conținutul de SiO₂ (w/w)) la care se adaugă material fosfatic (amestec de hidroxiapatită și parahopeite, sintetizate în laborator conform rețetei generale de obținere a materialelor cu structură apatitică, raport calciu: zinc 1:9...3:7 m/m) în rapoarte între 1:1...3:1 față de conținutul de SiO₂ (w/w), cu sau fără adiție de ZnO (dimensiunea de particule sub 50 nm, la aceeași concentrație cu materialul fosfatic).

Pentru obținerea nanocompozitului final, componentele polimerice se modifică timp de 24h, la pH 3.5-4 (reglat prin adiția de acid acetic) cu SiO₂ la temperatura camerei, sub agitare magnetică (1400 rotații/minut), ulterior se adaugă componentele fotocatalitice și respectiv antimicrobiene, conform rețetei de obținere (asigurându-se pentru materialul fosfatic dimensiuni sub 20 μm, prin mojarare și sitare), se continuă agitarea încă 24 ore în aceleași condiții, ulterior întregul material compozit fiind ultrasonat timp de 60 minute, la frecvența de 20 kHz, amplitudine 80%, în final compoziția rezultată fiind depozitată în vederea aplicării.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că utilizează compuși a căror sinteză este economică, relativ rapidă, nu necesită instalații complexe de sinteză, nu are acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane, în condiții normale de utilizare, iar compoziția finală are acțiune multiplă de protecție și consolidare a materialelor de construcție.

Avantajele oferite de soluția propusă sunt conferite prin faptul ca nu provoacă modificări majore cromatice și nu afectează structura materialului tratat. Se poate aplica pe diferite tipuri de materiale de construcție specifice construcțiilor vernaculare (demonstrată prin efectul asupra ceramicii arse și nearse, respectiv chirpici), oferind, concomitent, protecție la pătare, proprietăți antimicrobiene și fotocatalitice, precum și absența alterărilor suportului și a filmelor lucioase.

Soluția propusă a fost testată din punct antimicrobian prin evaluarea activității antibacteriene a fazei formate din material fosfatic, eficiența soluției propuse prin efectuarea a diferite teste de pătare, determinarea schimbării de culoare în urma tratamentului aplicat, precum și prin evaluarea variației de masă în urma tratamentului. Afectul hidrofob a fost determinat prin măsurarea unghiului de contact (unghiul format la intersecția interfeței lichid-solid cu interfața lichid-vapori). Pentru evaluarea proprietăților fotocatalitice ale acoperirilor, acestea au fost depuse pe plăcuțe de sticlă prin metoda *dip-coating*. Pentru depunere, se utilizează plăcuțe de sticlă cu dimensiuni 26x76 mm și un aparat pentru depunere prin imersie de tip PTL - SC - 6 - LD și un volum de soluție de 40 .. 80 ml. Plăcuțele sunt fixate în suportul aparatului care este fixat de brațele culisante care se mișcă pe verticală. Se utilizează timpi de imersie de 2..5 min, viteză de imersie 1..3 mm/s, număr de imersii 1..5. Plăcuțele conținând filmele subțiri astfel obținute se usucă la cuptor timp de 8..12 ore la temperatura de 50..70°C.

Potențialul fotocatalitic a fost determinat prin metoda general acceptată, și anume Spectroscopia UV-Vis, folosind Albastru de Metilen ca și contaminant. Lamele de sticlă au fost scufundate în soluție de 1 g/L de MB și au fost supuse unei proceduri de testare a rezistenței la lumină vizibilă folosind o lampă LED. Spectrele UV-Vis soluției de Albastru de Metilen au fost înregistrate la un timp de expunere de 0...160 min folosind un spectrometru Jasco V570. Prin raportare la soluția martor se calculează procentul de Albastru de Metilen fotodegradat

Testarea cantitativă a activității antimicrobiene – s-a realizat utilizând metoda microdiluțiilor, în plăci cu 96 de godeuri, în mediu lichid MH (Muller Hinton) și mediu Sabouraud lichid, în vederea determinării valorii concentrației minime inhibitorii (CMI) (adaptare după metoda standard CLSI, 2022). În acest sens, din materialul fosfatic s-au realizat diluții seriale binare. După realizarea diluțiilor corespunzătoare, godeurile au fost apoi inoculate cu fiecare suspensie microbiană, raportul volumetric dintre volumul de mediu/volumul de suspensie microbiană inoculată fiind de 10/1; ulterior, plăcile au fost incubate la 37°C, 24 de ore. În paralel, urmărind aceleași etape și aceleași condiții de reacție, s-au lucrat două probe martor: martor de creștere microbiană (MC) (godeuri care conțin exclusiv mediu de cultură inoculat cu suspensie microbiană) și martor de sterilitate (MS) a mediului (godeuri care conțin exclusiv mediu de cultură).

După incubarea plăcilor la 37°C timp de 18h, rezultatele au fost analizate în vederea stabilirii valorii CMI prin determinare spectrofotometrică a absorbantei măsurate la 620 nm, utilizând ELISA reader – model SYNERGY HTX multi-mode reader. Concentrația de suspensie corespunzătoare ultimului godeu în care nu se mai observă dezvoltarea culturii (valoarea absorbantei fiind apropiată de valoarea absorbantei matorului negativ) reprezintă valoarea C.M.I. ($\mu\text{g/ml}$). Pentru interpretarea corectă a rezultatelor, s-a utilizat și o diluție mator de probă reprezentată de diluția binară în mediu de creștere a fiecărei probe testate, pentru care s-a determinat absorbanta în aceleași condiții. Din absorbanta probelor testate s-a scăzut absorbanta matorilor de diluție și s-a trasat un grafic pentru fiecare tulpină testată.

Testele de pătare au fost realizate conform metodei descrise în raportul tehnic 595 al Institutului National de Testare și Cercetare al Suediei [Schouenborg B., Almström S., Malaga K., Bengtsson T., Stomilovic, W (2008) Stain test for natural stones, NT TECHN REPORT 595, http://www.nordtest.info/images/documents/nt-technical-reports/NT%20TR%20595_Stain%20test%20for%20Natural%20Stones_Nordtest%20Technical%20Report.pdf]. Agenții de pătare utilizați și caracteristicile acestora sunt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

Agent de pătare (Cod)	Caracteristici		
	Tip	Concentrație	pH
P1	Soluție Albastru de Metilen	46,6 mg/L	8
P2	Soluție Roșu Congo	6,97 mg/mL	6
P3	Băutură răcoritoare carbogazoasă tip Cola	Folosită ca atare	2,49

Pentru efectuarea testelor de pătare au fost construite modele ale materialelor de construcție (ceramică arsă, ceramică nearsă și chirpici, compoziția acestora fiind prezentată în tabelul 2) peste care a fost aplicat în picătură același volum de material compozit folosite picături (20 μl). Agenții de pătare au fost lăsați să acționeze timp de 30 secunde (la temperatura de 24°C), eliminați prin tamponare, iar diametrul petei lăsate pe materialul suport a fost măsurat.

Tabelul 2

Material de construcție simulat	Caracteristici	
	Codificare	Compoziție
M1	Chirpici	4 kg argilă, 2 kg nisip, 500 mL apă, 600 g paie, uscare la soare

M2	Ceramică nearsă	6 kg argilă, 2 kg nisip, 2L apă, 200g SiO ₂ , uscare la soare
M3	Ceramică arsă	6 kg argilă, 2 kg nisip, 2L apă, 200g SiO ₂ , calcinare 6 ore la 900 °C

Se dau în continuare cinci exemple de aplicare a invenției

Exemplul 1

În tabelul 3 sunt prezentate efectele antimicrobiene al fazei formate din material fosfatic (în care calciul a fost parțial dislocuit cu zinc, în raport Ca:Zn= 2:8 (raport molar), precum și unghiul de contact obținut pentru utilizarea materialul cu următoarea compoziție: HDTES:OTES (1:1 v/v), nano-SiO₂ comercial (7 mg/mL solvent), TiO₂, material fosfatic (raport TiO₂: material fosfatic: SiO₂ = 2:1,5:1 w/w/w).

Tabelul 3

Material/Rezultat	Concentrația minimă inhibitorie (CMI)				Unghi de contact
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923	<i>Bacillus cereus</i> B1079	<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922	<i>Candida albicans</i> ATCC 10231	
Faza fosfatică (mg/mL)	0,5	0,0156	1	1	-
Compozit	-	-	-	-	142.3°

Se observă o activitate antimicrobiană bună pentru materialul compozit folosit, cea mai mare eficiență fiind observată față de tulpina *B. cereus*, CMI = 0,0156 mg/mL, cu eficiență și asupra celorlalte tulpini testate. Având în vedere rezultatele, în materialul compozit a fost adăugată componenta formată din material fosfatic astfel încât în compoziția finală aceasta să fie în concentrație superioară concentrației minime inhibitorii. Compozitul a dovedit comportament hidrofob (determinat prin măsurarea unghiului de contact), aproape de un comportament superhidrofob.

Exemplul 2

În tabelul 4, sunt prezentate rezultatele testelor privind activitatea fotocatalitică, utilizând materialul compozit prezentat la exemplul 1 (codificat MC1) comparativ cu o probă martor (M), respectiv o plăcuță de sticlă similară, fără acoperire.

Tabelul 4

Probă	Degradare Albastru de Metilen
M	3,37%
MC1	8,41%

Compoziția testată dovedește o creștere a degradării soluției de Albastru de Metilen cu aprox. 250% față de soluția martor la același timp de expunere, susținând efectul fotocatalitic al acoperirii.

Exemplul 3

În tabelul 5, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare, variațiile de culoare (ΔE) și masă (Δm), asupra probei de chirpici (model, construit conform descrierii), tratamentul fiind aplicat prin picurare o suprafața a probei (cantitate totală utilizată 2,5 ml) utilizând compoziția prezentată la exemplul 1 și 2 (codificată MC1), respectiv o compoziție incluzând în plus față de MC1 ZnO (aflat în raport 1:1 w/w cu materialul fosfatic, codificată MC2), comparativ cu proba netratată (M).

Tabelul 5

Proba/ rezultat	Diametru pată (mm)			Variație de masă	Variație de culoare
	P1	P2	(ΔE)	(Δm , %)	(ΔE)
M	8.5±0,5	9.23±0,56	10.93±0.65	-	-
MC1	0.82±0,02	1.45±0,04	3,38±0,10	0.026±0.005	0.23±0.01
MC2	0.87±0,02	0.63±0,01	3,62±0,12	0.022±0.004	0.25±0.02

Se observă o reducere semnificativă a ariilor petelor asociate agenților de pătare, dovadă a comportamentului protectiv a materialului compozit asupra probei de chirpici; asociat cu tratarea cu materialul compozit, se observă o variație redusă de masă și o variație de culoare imperceptibilă ochiului uman, fapt ce confirmă posibilitatea utilizării materialului asupra obiectelor de cu valoare culturală.

Exemplul 4

În tabelul 6, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare, variațiile de culoare (ΔE) și masă (Δm), asupra probei de ceramică nearsă (model, construit conform descrierii), tratamentul fiind aplicat prin picurare o suprafața a probei (cantitate totală utilizată 2,5 ml) utilizând compozițiile prezentate la exemplul 3, comparativ cu proba netratată (M).

Tabelul 6

Proba/ rezultat	Diametru pată (mm)			Variație de masă	Variație de culoare
	P1	P2	(ΔE)	(Δm , %)	(ΔE)
M	8,19±0,4	8,02±0,5	8,39±0,6	-	-
MC1	2,35±0,2	5,15±0,5	2,54±0,1	0,015±0,002	0.35±0.02
MC2	2,44±0,02	4,07±0,4	3,71±0,15	0,016±0,002	0.38±0.03

Se observă o reducere semnificativă a ariilor petelor asociate agenților de pătare, dovadă a comportamentului protectiv a materialului compozit asupra probei de ceramică nearsă; asociat cu tratarea cu materialul compozit, se observă o variație redusă de masă și o variație de culoare imperceptibilă ochiului uman, fapt ce confirmă posibilitatea utilizării materialului asupra obiectelor cu valoare culturală.

Exemplul 5

În tabelul 7, sunt prezentate rezultatele testelor de pătare, variațiile de culoare (ΔE) și masă (Δm), asupra probei de ceramică arsă (model, construit conform descrierii), tratamentul fiind aplicat prin picurare pe suprafața probei (cantitate totală utilizată 2,5 ml) utilizând compozițiile prezentate la exemplul 3, comparativ cu proba netratată (M).

Tabelul 7

Proba/ rezultat	Diametru pată (mm)			Variație de masă	Variație de culoare
	P1	P2	(ΔE)	(Δm , %)	(ΔE)
M	5,58±0,35	5,36±0,28	6,35±0,41	-	-
MC1	2,8±0,21	2,72±0,18	4,44±0,26	0,001±0,00005	0.37±0.03
MC2	2,75±0,11	1,96±0,10	2,67±0,14	0,002±0,00006	0.38±0.03

Se observă o reducere semnificativă a ariilor petelor asociate agenților de pătare, dovadă a comportamentului protectiv a materialului compozit asupra probei de ceramică arsă; asociat cu tratarea cu materialul compozit, se observă o variație redusă de masă și o variație de culoare imperceptibilă ochiului uman, fapt ce confirmă posibilitatea utilizării materialului asupra obiectelor de cu valoare culturală.

Revendicări

1. Material compozit, **caracterizat prin aceea că** este reprezentat de o dispersie alcoolică, realizată în amestec etanol: alcool izobutilic 1:1 (v/v), conținând o fază siloxanică, formată din hexadecyltrimethoxysilane HDTES și triethoxy(octyl)silane OTES modificate cu nano-SiO₂ comercial (15nm, în concentrație de 7 mg/mL solvent), TiO₂ (dimensiunea de particule sub 25 nm, în raport între 1:3...3:1, față de conținutul de SiO₂ (w/w)) la care se adaugă material fosfatic la care se adaugă material fosfatic (amestec de hidroxiapatită și parahopeite, sintetizate în laborator conform rețetei generale de obținere a materialelor cu structură apatitică, raport calciu: zinc 1:9...3:7 m/m) în rapoarte între 1:1...3:1 față de conținutul de SiO₂ (w/w), cu sau fără aditie de ZnO (dimensiunea de particule sub 50 nm, la aceeași concentrație cu materialul fosfatic) în care componenta antimicrobiană (materialul fosfatic) are efect antimicrobian asupra bacteriilor Gram pozitive (exemplificat prin efectul asupra tulpinilor standard *Staphylococcus aureus* și *Bacillus cereus*), Gram negative (exemplificat prin efectul asupra tulpinii standard *Escherichia coli*) și asupra tulpinilor levurice (exemplificat prin efectul asupra tulpinii standard *Candida albicans*) iar compozitul dezvoltat cu aceasta are proprietăți hidrofobe.

2. Material compozit cu efect fotocatalitic, consolidant și de protecție la pătare, **caracterizat prin aceea că** poate fi aplicat prin picurare, pensulare sau pulverizare cu aerograful, pe o varietate de tipuri de materiale de construcție caracteristice construcțiilor vernaculare (efect fotocatalitic exemplificat prin fotodegradarea colorantului Albastru de Metilen), ducând la consolidarea și reducerea efectelor unor agenți de pătare asupra unor diverse materiale de construcție (chirpici, ceramică nearsă, ceramică arsă), fără a induce schimbări de culoare perceptibile ochiului uman.

3. Metoda de obținere a materialului compozit, **caracterizat prin aceea că** se realizează în două etape, prima etapă fiind constituită din modificarea fazei siloxanice (compusă din hexadecyltrimethoxysilane HDTES și triethoxy(octyl)silane OTES în amestec de alcool etilic: alcool izobutilic adus la pH 3.5-4) cu nano-SiO₂ comercial (15nm, concentrație de 7 mg/mL solvent) timp de 24 ore, sub agitare magnetică, urmată în etapa a doua de realizarea materialului compozit, prin aditia componentelor fotocatalitice și respectiv antimicrobiene: TiO₂ (dimensiunea de particule sub 25 nm, în raport între 1:3...3:1, față de conținutul de SiO₂ (w/w), material fosfatic (amestec de hidroxiapatită și parahopeite, sintetizate în laborator conform rețetei generale de obținere a materialelor cu structură apatitică, raport calciu: zinc 1:9...3:7 m/m) în rapoarte între 1:1...3:1 față de conținutul de SiO₂ (w/w), cu sau fără aditie de ZnO (dimensiunea de particule sub 50 nm, la aceeași concentrație cu materialul fosfatic).