

## **Etapa a III-a: Validarea prototipului tehnologic și brevetarea tehnologiei pentru producerea și aplicarea de noi materiale inovatoare (nanopulberi de Ti, Zn, Grafene, Ag, Si etc.) cu aplicații în categorii de mortar indicate în zidăriile clădirilor de patrimoniu**

### **REZUMATUL FAZEI**

#### **OBIECTIVUL GENERAL ȘI OBIECTIVELE SPECIFICE**

Proiectul “*DEVELOPMENT OF SOME INNOVATIVE PRODUCTS FROM ADVANCED MATERIALS (MORTARS), USED IN THE REHABILITATION OF HERITAGE BUILDINGS (DIPAM)*” a propus ca **obiectiv general** conceperea și dezvoltarea de produse inovatoare din materiale avansate, în scopul îmbunătățirii aderenței la stratul suport și a efectului antibacterian al mortarelor folosite pentru reabilitarea clădirilor de patrimoniu.

**Obiectivele specifice** ale proiectului sunt:

1. Elaborarea și analiza modelului conceptual - produs și proces tehnologic, pentru noi materiale inovatoare (nanopulberi de Si, Zn, Grafen, Ag, Ti etc.) cu aplicații în categorii de mortar, indicat pentru zidăria clădirilor de patrimoniu;
2. Elaborarea și demonstrarea funcționalității modelului experimental, a tehnologiei de elaborare de noi materiale inovatoare (nanopulberi de Ti, Zn, Grafen, Ag, Si etc.) cu aplicații în categorii de mortar indicat pentru zidăria clădirilor de patrimoniu;
3. Validarea prototipului tehnologic și brevetarea tehnologiei de producție și aplicare a noi materiale inovatoare (nanopulberi de Ti, Zn, Grafen, Ag, Si etc.) cu aplicații în categorii de mortar indicat în clădirile de patrimoniu.

Conform Planului de realizare al proiectului în **etapa a III-a, aferentă anului 2023**, au fost planificate și realizate 9 activități: A 3.1. Studiul mecanismelor de inducere a barierelor antibacteriene pentru protecția zidăriei și a mediului; A 3.2. Studiul de acțiune comparativă al nanomaterialelor utilizate în laborator, în probele de material experimental și comercial. Selectarea produsului cu proprietăți optime pentru scopul propus; A 3.3. Elaborarea documentației tehnice pentru noul produs selectat după testele și analizele efectuate (mortar inovator pe bază de nanomateriale); A 3.4. Proiectarea și implementarea modelului tehnologic experimental pentru obținerea mortarelor inovatoare; A3.5. Optimizarea și validarea tehnologiei; A 3.6. Elaborarea specificației tehnice de laborator; A 3.7. Organizarea workshop-ului „Provocări în domeniul tehnologiilor pentru obținerea mortarelor inovatoare pe bază de nanopulberi”, precum și perspective privind cercetarea continuă în domeniul proiectului; A 3.8. Diseminare la scară largă prin comunicarea națională și internațională și publicarea rezultatelor. Analiza, identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală pentru rezultatele cercetării (cererea de brevet); A 3.9. Finalizarea paginii web a proiectului;

În cadrul acestei etape, în primul rând, s-a luat în studiu atribuirea proprietăților antimicrobiene atât oxidului de grafenă, dar și ionilor metalici utilizați pentru funcționalizare, ca aditivi, elemente care imprimă mortarului capacitatea de inhibare/distrugere a microbilor, inclusiv a bacteriilor și ciupercilor. Efectele sinergice, generate de nanofoile de GO în combinații cu Ag-Fly Ash, respectiv cu ZnO-TiO<sub>2</sub> au condus la o activitate antibacteriană superioară a mortarelor care au incorporați în compoziție astfel de aditivi. Foile de GO au servit ca suport pentru Ag, Fly Ash sau oxizii de Zn și Ti ajutând la dispersia acestora, acționând ca loc de depozitare pentru ionii de Ag, Zn etc. dizolvați, asigurând astfel un contact direct al acestora cu bacteriile cu care au fost puse în contact. În urma acestui contact, crește concentrația ionilor metalici pe membranele celulare ale bacteriilor, influențând astfel permeabilitatea acestora și conducând la inhibarea replicării ADN-ului bacterian, la modificarea nivelurilor intracelulare de ATP și, în final, la inducerea morții bacteriilor.

Pe de altă parte a fost realizat un studiu de acțiune comparativă al nanomaterialelor utilizate în laborator, în probele de material experimental și comercial, urmărindu-se selectarea produsului cu proprietăți optime pentru scopul propus. Rezistențele la compresie și la încovoiere pentru DM (Dry Beton) au valori mai mari față de cele obținute pentru mortarele de var (M). Pentru ambele tipuri de mortare, adaosul de aditivi cu amestecuri de grafene funcționalizare a contribuit doar la o creștere ușoară a acestor proprietăți față de probele martor. Dacă pentru mortarele DM, adaosul de aditivi cu grafene a contribuit doar la o creștere ușoară a adeziunii, pentru mortarele M (din var hidraulic) adeziunea a crescut semnificativ, dublându-se în unul din cazuri. Rezultatele obținute în urma testelor mecanice indică faptul că dacă se dorește o îmbunătățire a proprietăților acestei clase de mortare (Dry Beton) sunt necesare studii suplimentare pentru a identifica mecanismul de interacțiune între aditivii adăugați de producător și aditivii pe bază de pulberi cu grafene. Studiul de față, constituie o bază de informații utile care pot conduce la obținerea unor noi clase de mortare cu proprietăți îmbunătățite prin adaosuri de aditivi cu grafene. Totodată a fost elaborată tehnologia pentru noul produs, precum și documentația tehnică. În cadrul acestei etape, în luna martie, a fost organizat workshop-ul intitulat „Provocări în domeniul tehnologiilor pentru obținerea mortarelor inovatoare pe bază de nanopulberi”. Evenimentul a adunat specialiști în domeniu, scopul principal reprezentându-l diseminarea rezultatelor, pe de-o parte, iar pe de alta parte punându-se accent pe direcțiile și perspectivele viitoare de continuare a cercetării în domeniul abordat.



## DESCRIEREA ȘTIINȚIFICĂ ȘI TEHNICĂ

### A 3.1. Studiul mecanismelor de inducere a barierelor antibacteriene pentru protecția zidăriei și a mediului

În prezent, 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. Pe suprafața zidăriei se pot evidenția pete întunecate (maronii sau negre). Datorită umidității și sărurilor alcaline conținute în liant, materia organică este dizolvată și transportată la suprafața zidăriei, unde se depune odată cu evaporarea apei. Se pot observa straturi negre subțiri cu grosimi până la 3 mm, care acoperă pietrele și a căror grosime crește și devine mai poroasă cu timpul. Creșterea microbială conduce la apariția unui număr mai mare de reziduuri celulare, spori, micotoxine, endotoxine, alergeni  $\beta$ -glucani și, de asemenea, compuși organici volatili în aerul interior. Acțiunea microbială este influențată de factorii fizici, chimici și biologici reprezentând una din cauzele principale care are ca rezultat deteriorarea clădirii vechi fiind numită și biodeteriorare [1].

Obiectivele principale ale proiectului au vizat obținerea unui mortar cu efect antibacterian și o adeziune îmbunătățită la stratul suport cu o păstrare sau o ușoară îmbunătățire a proprietăților mecanice, fără a afecta semnificativ alte proprietăți ale materialelor. În acest scop, s-a obținut o formula de mortar în compoziția căruia s-au introdus ca aditivi combinații de oxizi de grafenă funcționalizați cu ioni metalici cum ar fi: Ag, Zn, Ti sau fly ash.

Proprietatea antimicrobiană a mortarului a fost atribuită atât oxidului de grafenă, dar și ionilor metalici utilizați pentru funcționalizare, utilizați ca aditivi, și care imprimă mortarului capacitatea de inhibare și/sau distrugere a microbilor, inclusiv a bacteriilor și ciupercilor.

Efectele sinergice, generate de nanofoile de GO în combinații cu Ag-Fly Ash, respectiv cu ZnO-TiO<sub>2</sub> au condus la o activitate antibacteriană superioară a mortarelor care au încorporate în compoziție astfel de aditivi. Foile de GO au servit ca suport pentru Ag, Fly Ash sau oxizii de Zn și Ti ajutând la dispersia acestora, acționând ca loc de depozitare pentru ionii de Ag, Zn, etc. dizolvați, asigurând astfel un contact direct al acestora cu bacteriile cu care au fost puse în contact. În urma acestui contact, crește concentrația ionilor metalici pe membranele celulare ale bacteriilor, influențând astfel permeabilitatea acestora și conducând la inhibarea replicării ADN-ului bacterian, la modificarea nivelurilor intracelulare de ATP și, în final, la inducerea morții bacteriilor.

Wang și colaboratorii au raportat că o combinație de ZnO/GO ar fi mult mai puțin toxică pentru celulele HeLa, în comparație cu concentrația echivalentă de ZnO, putând fi considerată o asociere eficientă în inhibarea creșterii și propagării bacteriene [2].

Se poate presupune că mecanismele antibacteriene ale adezivilor pe baza de pulberi de oxid de grafenă în combinație cu metale grele, împotriva microorganismelor de la suprafața sau din interiorul materialelor de construcție, se pot datora unor reacții dintre ionii metalici care se dizolvă treptat și reacționează cu unele grupări, precum: tiol (-SH), amino (-NH<sub>2</sub>) 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 [3]. De asemenea, inducerea proprietăților antibacteriene este influențată de forma și mărimea nanoparticulelor cu care bacteriile vin în contact [4]. De exemplu, nanoparticule de Ag cu dimensiuni <30 nm pot acționa eficient atât împotriva bacteriilor Gram pozitive cât și a celor Gram negative [5]. Membrana exterioară a bacteriilor gram-negative conține numeroase canale umplute cu apă (porine) permițând schimbul compușilor cu greutate moleculară mică cu mediul [6]. Pe de altă parte, pereții celulari ai bacteriilor Gram pozitive sunt mai groși și astfel se pot reduce considerabil locurile de ancorare pentru cationii metalici pe peretele celular bacterian [7]. Prin atașarea nanoparticulelor de Ag la membrana celulară a bacteriilor, acestea provoacă daune prin găurirea membranei celulare, conducând în final la moartea bacteriilor [8]. Atracția și interacțiunea dintre nanoparticulele din adezivii utilizați în compoziția mortarelor cu bacteriile cu care materialul vine în contact, sunt cu atât mai puternice cu cât dimensiunea nanoparticulelor este mai redusă și dacă aceasta 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 ținut 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 [9].

Pe viitor ar fi important să se investigheze influența anumitor parametrii (componentele materialului, rata de retenție și de dispersie a adezivilor adăugați etc., diferite concentrații și alte combinații de nanoparticule) asupra proprietăților antimicrobiene pentru a eficientiza efectul antimicrobian al mortarului antimicrobian.

### A 3.2. Studiul de acțiune comparativă al nanomaterialelor utilizate în laborator, în probele de material experimental și comercial. Selectarea produsului cu proprietăți optime pentru scopul propus

Pentru comparare, am ales un material comercial de tencuială uscată pentru reducerea umidității (Dry Beton), gata preparat, care conform indicațiilor producătorului, conține un amestec de: lianți hidraulici rezistenți la sulfatați, agregate, umpluturi minerale ușoare, fibre sintetice și aditivi specifici. Nu o sa specificam denumirea producătorului deoarece scopul acestui proiect este acela de a obține un mortar cu proprietăți antibacteriene, cu o adeziune îmbunătățită la stratul suport și cu proprietăți mecanice apropiate sau ușor îmbunătățite față de cele ale mortarelor utilizate în tencuiala originală a clădirilor de patrimoniu care trebuie restaurate.

Amestecul de mortar, ales pentru comparație, mai conține N-butil acrilat și respectiv sulfat de staniu (II). N-butil acrilat-ul determină o îmbunătățire a flexibilității, făcând-l mai moale și o îmbunătățire a proprietăților la temperaturi scăzute. Sulfatul de staniu este capabil să absoarbă umiditatea din aer. Așadar, la amestecare cu apă curată, rezultă un amestec ușor de lucrat, tixotrop și ușor de preparat. Compararea s-a realizat cu scopul de a constata dacă un adaos de oxizi de grafenă ar putea conduce la o îmbunătățire a proprietăților unui astfel de tip de mortar, care să asigure pe lângă adeziune și proprietăți antibacteriene o protecție împotriva efectelor negative ale apei de ploaie asupra tencuiei și respectiv proprietăți termice anti-condens. Desigur studiul derulat pe parcursul acestui proiect poate fi continuat în viitor din prisma aditivilor adăugați și a metodelor de caracterizare. Datorită perioadei scurte de derulare a proiectului concluziile obținute în urma acestei caracterizări pot fi considerate ca o limitare a studiului, dar oferă informații prețioase în vederea derulării unor noi studii în viitor, în ceea ce privește combinarea amestecurilor pe bază de oxizi de grafenă cu alți aditivi, în vederea obținerii unor materiale versatile, ușor de adaptat în situații și domenii diferite.

La fel ca și în etapa precedentă, s-au realizat 4 șarje (DM1-DM4) din mortarul comercial pentru tencuială, gata preparat, obținute după recomandările producătorului (adăugând 20% apă). S-au realizat epruvete pentru determinarea proprietăților mecanice și a adeziunii, în condiții similare ca și în cazul mortarelor obținute în etapa precedentă. Valorile obținute fiind destul de apropiate, s-a realizat o medie a acestora, notând cu DM, proba martor.

Pentru adaosul de pulberi silanizate pe bază de oxid de grafenă (GO) s-au luat în considerare amestecurile de pulberi 1:1 de GO-Ag și GO-Fly Ash, respectiv GO-ZnO și GO-TiO<sub>2</sub>, adăugate în mortare în proporție de 5%, la fel ca și în etapa precedentă.

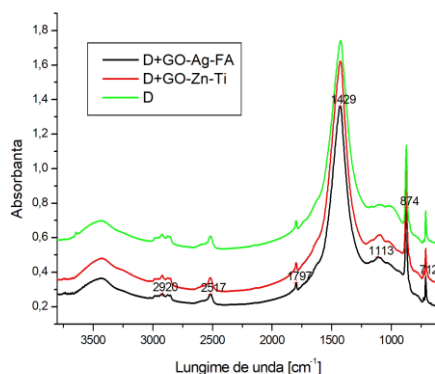
S-au realizat 3 șarje (DM-GO-Ag-GO-Fly Ash) și 3 șarje (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>). Și în aceste cazuri s-au realizat epruvete pentru determinarea proprietăților mecanice și a adeziunii, respectând pe cât posibil condițiile ca și în cazul mortarelor obținute în etapa precedentă.

Deoarece producătorul mortarului preamestecat nu specifică raportul var:agregat, am luat în considerare o parte de var la trei părți de agregat, pentru a putea raporta amestecurile de pulberi de grafene la cantitatea de var adăugată.

Caracterizarea mortarelor întarite s-a realizat prin:

- Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier (FTIR)
- Microscopie electronica de baleiaj (SEM)
- Determinarea proprietăților mecanice (rezistența la compresiune, rezistența la încovoiere) și adeziunea la substrat
- Determinarea suprafeței specifice și a porozității
- Testul antibacterian- împotriva unor tulpini bacteriene gram-pozitive și gram-negative.

#### Caracterizarea mortarelor prin Spectroscopie în Infraroșu cu Transformată Fourier (FTIR)



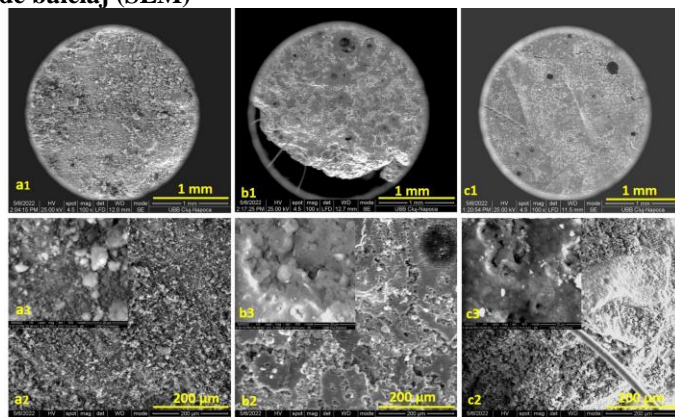
**Figura 1.** Spectrele FTIR ale mortarelor investigate

Spectrele FTIR ale probei martor (D) și ale mortarelor în care au fost introduse combinații de grafene, funcționalizate cu Ag, Fly ash, ZnO, TiO<sub>2</sub> (D-GO-Ag-FA și respectiv D-GO-Zn -TiO<sub>2</sub>) sunt prezentate în Figura 1.

În spectrul fiecărei D-mortar (Figura 1) se evidențiază câte o bandă largă cu maxime la aproximativ 3430 cm<sup>-1</sup>, atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii O-H [10]. Intensitatea acestor benzi, asociată cu apa adsorbită pe suprafața mortarului, scade cu creșterea timpului de întărire a mortarului, datorită produselor secundare de hidratare

prin scăderea apei libere, cu formarea gelului complex C-S-H [11]. Carbonatul de calciu se regăsește sub trei forme polimorfe: calcit, aragonit, vaterit [12]. Maximele de la  $\approx 2920 \text{ cm}^{-1}$  și  $\approx 2517 \text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite legăturii C-H din calcit [13]. Maximele puternice de la  $\approx 1427\text{-}1429 \text{ cm}^{-1}$  se datorează vibrației de întindere a grupării  $\text{CO}_3^{2-}$ , caracteristică benzii de calcit. De asemenea, maximele mici de la  $1797\text{-}1799 \text{ cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor de întindere, caracteristice legăturii C=O din gruparea  $\text{CO}_3^{2-}$  și cele de la  $\approx 874 \text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de îndoire, caracteristice legăturii O-C-O a grupării  $\text{CO}_3^{2-}$ , dar și maximele de la  $\approx 712 \text{ cm}^{-1}$  sunt specifice tot calcitului [14]. Maximele de la  $\approx 1113 \text{ cm}^{-1}$  pot fi atribuite vibrațiilor de întindere a legăturii Si-O [15].

### Microscopia electronică de baleiaj (SEM)



**Figura 2.** Imagini SEM (a1-a3) pe suprafața probei de mortar preamestecat pentru tencuieli ca martor (DM), (b1-b3) pe suprafața probei DM cu aditivi de grafenă combinată cu Ag, respectiv cu Fly Ash (DM-Go-Ag-GO-Fly Ash) și c1-c3 pe suprafața probei DM cu aditivi de grafenă combinate cu oxizi de Zn și de Ti (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>), la magnificații de x100, x500 (detaliu x 5000).

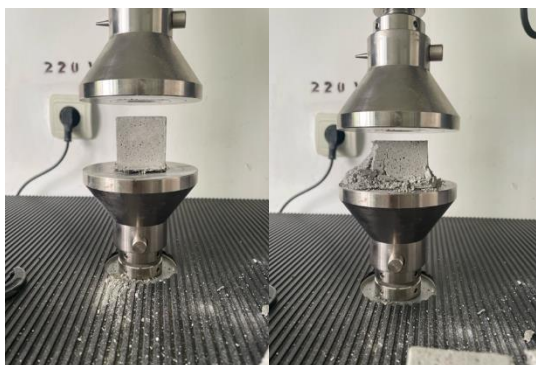
În imaginile SEM a1 și a2, prezentate în Figura 2, se observă structura suprafeței probei martor (tencuială preamestecată uscată) la magnificații de x100 și x500 și detaliu din zona a2 x 5000 (a3). Se observă o suprafață cu o structură compactă, sfărâmicioasă la partea superioară, cu particule de diferite mărimi și forme. În imaginile b1 și b2 (detaliu-b3) sunt prezentate imagini SEM pe proba de DM cu adaos de pulberi de oxid de grafenă combinate cu Ag și, respectiv cu Fly Ash (DM-Go-Ag-GO-Fly Ash). Toate imaginile SEM pe probele cu aditivi sunt preluate la aceleași magnificații. Aspectul suprafeței probei b diferă de cel al probei martor prin apariția unor insulițe cu aspect omogen, netede la partea superioară, înconjurată de zone mai poroase, cu tendința de sfărâmare. Imaginile c surprind zone pe suprafața probei de DM cu adaos de pulberi de oxid de grafenă combinate cu oxizi de Zn și de Ti (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>). Suprafața probei este compactă, netedă la partea superioară, cu componente bine omogenizate. Se observă apariția gap-urilor (mai multe decât în cazul probei b). La o mărire x 500 (c2) în zona unui gap, se observă o suprafață poroasă, cu tendința de sfărâmare, și de asemenea se evidențiază și apariția unor microfibre, existente în compoziția inițială a DM.

### 1. Proprietățile Mecanice

Mortarele preamestecate (D) au fost caracterizate mecanic prin determinarea rezistenței la compresiune și încovoiere, în conformitate cu standardul SR EN 1015-11: 2002 [16]. Pentru determinarea rezistenței la compresiune s-au obținut epruvete cubice de 4x4x4 cm din mortarul proaspăt care s-a lăsat la întărit pentru 28 de zile. Pentru determinarea rezistenței la încovoiere epruvetele testate au avut dimensiunea prismatică de 4x4x16 cm.

Testele mecanice s-au realizat cu o mașină de Încercări Mecanice Lloyd Instruments (Ametek LR5K Plus Twin Column Bench Mounted) cu o celulă de încărcare de 5 kN.

Pentru fiecare test efectuat și fiecare tip de rețetă s-au înregistrat 10 măsurători, iar valorile cu un procent de  $\pm 10\%$  care ies din sfera de înregistrare a grupului au fost înlăturate din analiza statistică efectuată. Pentru toate rezultatele testele mecanice s-a utilizat o analiză statistică Anova One-Way (cu programul Origin2019b) care verifică diferențele între cele 3 tipuri de mortare și testul Tukey pentru o aprofundare a diferențelor dintre acestea.

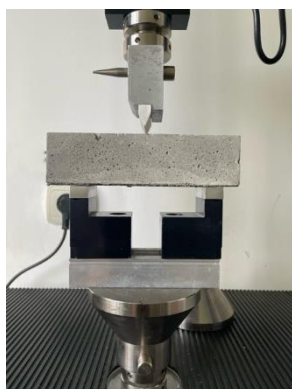


**Tabel 1.** Testul de compresiune

| Proba                         | Tensile Strength (MPa) $\pm$ SD |
|-------------------------------|---------------------------------|
| DM                            | $3.5 \pm 0.2$                   |
| DM-GO-Ag-GO-FlyAsh            | $3.9 \pm 0.4$                   |
| DM-GO-ZnO-GO-TiO <sub>2</sub> | $3.3 \pm 0.5$                   |
| Valuarea lui p                | 0.30683                         |

În urma testului la compresiune, s-a observat o variație mică a

valorilor rezistenței după cele 28 de zile de întărire a mortarului. Dacă valoarea mortarului de control (DM) este una de mijloc, mortarul DM-GO-Ag-GO-FlyAsh a obținut o valoare mai mare a compresiei, semn că adaosul de Fly Ash influențează pozitiv rezistența la compresie datorită efectului său puzolanic [17], în timp ce DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>, înregistrează cea mai mică rezistență. Totuși, toate rezultatele obținute se încadrează standardului SR EN 998-1 [18], adică între valorile de 1,5 și 5 MPa, optime pentru operațiuni de conservare și restaurare a fisurilor existente în tencuieli ale monumentelor istorice. Comparând valorile rezistențelor la compresie ale mortarelor comerciale (DM) cu cele obținute pentru mortarele hidraulice de var (M) obținute în etapa a II-a a proiectului, se observă că diferențele sunt semnificative. În ambele situații s-au adăugat aceleași cantități de aditivi pe baza de amestecuri de pulberi cu grafene funcționalizate. Valorile mult mai mari (de aproximativ x10) ale rezistenței la compresie pentru categoria de mortare DM pot fi explicate, prin adaosurile suplimentare din compoziția lor: fibre sintetice și aditivi (N-butil acrilat, sulfat de staniu). Conform informațiilor producătorului, rolul acestor aditivi este acela de a îmbunătăți calitatea de dezumidificare a mortarului, dar și de rezistență la atacul sulfaților. Prin adaosul suplimentar al aditivilor pe bază de pulberi cu grafene s-a reușit obținerea unei rezistențe la compresie mai mari față de mortar, în cazul DM-GO-Ag-GO-FlyAsh (Tabel 1). Deși valorile rezistenței la compresie sunt apropiate de cele obținute pentru mortarul martor, putem concluziona că rezistența la compresie nu a fost îmbunătățită semnificativ prin adaosul aditivilor cu grafenă.



**Tabel 2.** Testul de încovoiere

| Proba                         | Max.Bending Stress (MPa)± SD |
|-------------------------------|------------------------------|
| DM                            | 1.96 ± 0.5                   |
| DM-GO-Ag-GO-FlyAsh            | 1.88 ± 0.8                   |
| DM-GO-ZnO-GO-TiO <sub>2</sub> | 2.01 ± 0.6                   |
| Valuarea lui p                | 0.94274                      |

Micile diferențe de rezistență pot fi justificate de distribuția granulometrică a pulberilor din compoziția mortarului.

## 2. Adeziunea la substrat

Adeziunea la suport s-a determinat în conformitate cu SR EN 1015:12 [19]. Substratul suport pe care s-a aplicat mortarul a fost o cărămidă umezită în prealabil, iar grosimea stratului aplicat a fost de 1-1,5 cm. După ce în fiecare cărămidă s-au forat discuri de 44 mm pe acestea s-a lipit (cu ajutorul unui lipici universal) pastile de metal care au putut fi ancorate în capătul de tracțiune al mașinii de Încercări Mecanice Lloyd Instruments (Ametek LR5K Plus Twin Column Bench Mounted) cu o celulă de încărcare de 5 kN. Valorile rezistenței la încovoiere pentru mortarele DM, la fel ca și în cazul compresiei, sunt mult mai mari față de cele obținute pentru categoria mortarelor de var (M). Explicația este aceeași ca și pentru compresie, fiind influențată de prezenta aditivilor adăugați de producător. Din Tabelul 2 se observa că prin adaosul suplimentar al aditivilor pe baza de pulberi cu grafene s-a reușit obținerea unei rezistențe la încovoiere mai mari față de mortar, în cazul mortarului (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>).

**Tabel 3.** Adeziunea la substrat

| Proba                         | Tensile Strength (MPa) ± SD |
|-------------------------------|-----------------------------|
| DM                            | 0.98 ± 0.09                 |
| DM-GO-Ag-GO-FlyAsh            | 1.01 ± 0.09                 |
| DM-GO-ZnO-GO-TiO <sub>2</sub> | 0.81 ± 0.15                 |
| Valuarea lui p                | 0.05663                     |

Deoarece în standardul SR EN 998-1 nu se specifică o încadrare aproximativă a aderenței mortarului la substrat, putem doar presupune că rezultatele obținute se încadrează prospectului mortarului DM (cu o valoare de 1,1±0.05 MPa), corespunzătoare pentru mortarele de var care se utilizează în conservarea-restaurarea monumentelor istorice.

În majoritatea cazurilor înregistrate în timpul testului de adeziune al mortarului la substratul de cărămidă, desprinderea s-a realizat în interiorul statului de mortar și nu la interfața dintre cele două zone, semn că adeziunea la suport a mortarului investigat este mai bună și nu există riscul de a degrada suportul pe care este aplicat. Și în acest caz, valorile rezistenței la adeziune a mortarelor DM sunt mai mari față de cele înregistrate pentru mortarele M. La fel ca și la compresie, adeziunea a fost ușor îmbunătățită (1,01 MPa) pentru mortarul DM-GO-Ag-GO-FlyAsh față de mortarul martor (0,98 MPa). Pentru mortarul de var (M-GO Ag-GO Fly ash) însă, s-a obținut o rezistență dublă la adeziune (0,23 MPa) comparativ cu mortarul martor (0,10 MPa).

### Analiza suprafeței specifice și a porozității prin:

**Metoda Brunauer, Emmett, Teller (BET)** pentru aria suprafeței pe domeniul 0.05-0.3 p/p<sub>o</sub> și **Metoda Barrett, Joyner, Halenda (BJH)** pentru dimensiunea mezo (2÷50 nm) și macroporilor (>50 nm)

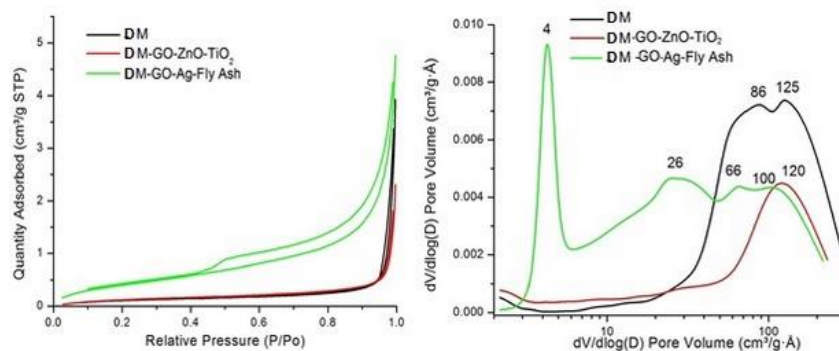
Suprafața specifică și porozitatea pulberilor s-au determinat folosind tehnica adsorbției fizice de gaz inert pe suprafața și în porii materialului.

Sunt măsurate izotermele de adsorbție-desorbție ale azotului la o temperatură apropiată de punctul sau de fierbere (77K). Gazului adsorptiv i se mărește gradual presiunea, până la valoarea de saturație, când are loc condensarea adsorbatului (N<sub>2</sub>) în pori. Odată cu creșterea presiunii, va crește și cantitatea de gaz adsorbit pe suprafață și în porii materialului solid.

**Tabel 4.** Caracteristicile probelor

| Proba                      | Cant. proba g | Aria Suprafeței Specifice (BET) m <sup>2</sup> /g | Volum mezo și macropori 2-300 nm (BJH desorbție) cm <sup>3</sup> /g | Diametrul mediu mezo și macropori 2-300 nm (BJH desorbție) nm |
|----------------------------|---------------|---|---|---|
| DM                         | 0.8371        | 0.43  | 0.0061  | 56.27   |
| DM-GO-ZnO-TiO <sub>2</sub> | 0.8957        | 0.53  | 0.0037  | 28.42   |
| DM-GO-Ag-Fly Ash           | 0.8159        | 1.63  | 0.0078  | 13.96   |

\*DM- dry mortar (marmor)



**Figura 3.** a) Izoterme b) Curbele de distribuție volum pori

Figura 3 a) arată că probele DM și DM-GO-ZnO-TiO<sub>2</sub> au izoterme de tip III, caracteristice unor adsorbenți mezoporoși cu interacțiuni slabe adsorbent-adsorbat. Histerezele formate sunt de tip H3, caracteristice unor pori de tip fisură. Curbele de distribuție a volumului porilor, prezentate în Figura 3 b), au un aspect bimodal în cazul probei DM indicând prezența unor pori de două dimensiuni (86 nm, 125 nm) și unimodal cu un maxim situat la 120 nm în cazul probei DM-GO-ZnO-TiO<sub>2</sub>, porii devenind mai uniformi din punct de vedere dimensional și mai scurți. Acest fapt este confirmat de reducerea volumului porilor de la 0,0061 la 0.0037 cm<sup>3</sup>/g în cazul probei DM-GO-ZnO-TiO<sub>2</sub> (vezi Tabel 4). Spre deosebire de cele două probe, proba DM-GO-Ag-Fly Ash prezintă o izotermă de tip IV, cu histereza H2, sugerând prezența unor pori de diferite forme și dimensiuni, iar curba de distribuție a volumului porilor are un aspect multimodal cu maxime ale diametrelor porilor situate la ~ 4nm, 26 nm, 66nm și 100 nm. Adăugarea amestecului de pulberi GO-Ag-Fly Ash în mortar conduce la o creștere a suprafeței specifice de la 0.43 la 1.63 m<sup>2</sup>/g și a volumului porilor de la 0,0061 la 0.0078 m<sup>3</sup>/g ca urmare a prezenței unei cantități semnificative de pori de mici dimensiuni (~4nm), cel mai probabil proveniți din aditivul introdus în proba de mortar.

**Analiza antibacteriană** a mortarului comercial (D) cu adaosuri de aditivi pe bază de amestecuri de pulberi cu grafene funcționalizate (D-GO-Ag și GO-Fly Ash, respectiv D-GO-ZnO și GO-TiO<sub>2</sub>).

#### 1. Microorganismele testate

Microorganismele test utilizate în acest studiu au fost: *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 și *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, dar și două tulpini de fungi *Candida albicans* ATCC 10231 și *Candida parapsilosis* ATCC 22019 din colecția Laboratorului de Microbiologie, Facultatea de Biologie și Geologie, UBB, Cluj.

#### 2. Materiale, metode și aparatura utilizată

Fiecare tulpină microbiană a fost crescută 24 de ore pe mediu Nutrient Agar (bacteriile) și Sabouraud Dextrose Agar (fungii) [20]. Apoi din fiecare tulpină s-a realizat o diluție de 0.5 McFarland în ser fiziologic steril. Din aceste diluții s-au inoculat plăci Petri cu ajutorul unui swab steril îmbibat în suspensia microbiană de 0.5 Mc Farland etalându-se pe toată suprafața mediului de cultură solid (Mueller Hinton-Oxoid, specific pentru testarea antimicrobiană).

S-au uscat cutiile 20 minute la 37°C. Apoi s-au realizat godeuri cu ajutorul unor vârfuri de pipetă tăiate și sterile (3 godeuri/cutie). Godeurile au avut diametrul de aprox. 5 mm. În fiecare cutie Petri cu mediul de cultură inoculat cu tulpinile de testat au fost aplicate câte 3 probe (notate 1, 2 și C). Din fiecare probă (mortar) s-a introdus în fiecare godeu o cantitate suficientă, astfel încât proba să umple tot godeul.

Incubarea s-a realizat timp de 18-24 ore la 37°C. Citirea s-a făcut prin măsurarea diametrului zonei de inhibiție: cu cât diametrul zonei de inhibiție este mai mare, cu atât mai mare este sensibilitatea microorganismului la mortarele respective [21].

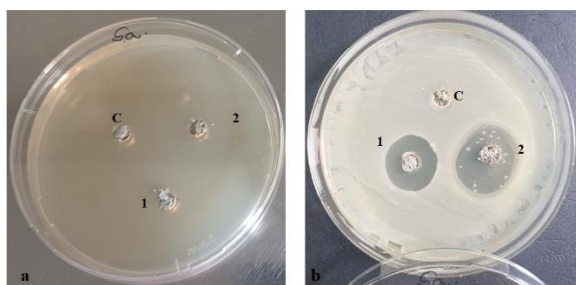
### 3. Rezultate și discuții

După terminarea perioadei de incubare la 37 °C s-au determinat zonele de inhibiție (mm) la tulpinile microbiene testate. S-a observat că la toate tulpinile microbiene luate în studiu, probele de mortare testate au variat în mărimea diametrului de inhibiție în funcție de tulpina microbiană testată (Tabel 5).

**Tabel 5.** Diametrul zonelor de inhibiție (mm) a mortarelor testate

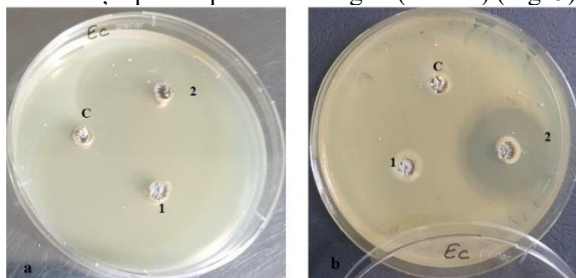
| Notare probă/<br>Tulpina bacteriană      | Diametrul zonei de inhibiție (mm) |                     |                               |
|--|-----------------------------------|---------------------|-------------------------------|
|  | C                                 | 1                   | 2                             |
|  | Mortar control                    | DM-GO-Ag-GO-Fly Ash | DM-GO-ZnO-GO-TiO <sub>2</sub> |
| <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 25923  | 0                                 | 20                  | 21                            |
| <i>Escherichia coli</i> ATCC 25922       | 0                                 | 12                  | 28                            |
| <i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212  | 0                                 | 0                   | 18                            |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27853 | 0                                 | 0                   | 26                            |
| <i>Candida albicans</i> ATCC 10231       | 0                                 | 0                   | 15                            |
| <i>Candida parapsilosis</i> ATCC 22019   | 0                                 | 0                   | 18                            |

a. Rezultate tulpini bacteriene. La tulpina bacteriană *Staphylococcus aureus* ATCC 25175, s-a observat inhibiție la ambele probe de mortare cu o ușoară diferență a diametrului zonelor de inhibiție între cele două probe. O valoare ușor mai scăzută a prezentat proba 1 (diametrul zonei de inhibiție = 20 mm) (Fig. 4).



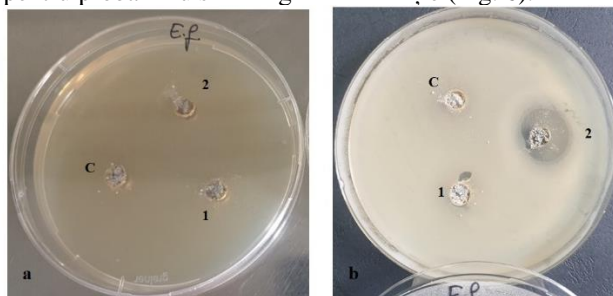
**Figura 4.** Inhibiția la *Staphylococcus aureus* ATCC 25923: a) înainte și b) după perioada de incubare

La tulpina bacteriană *Escherichia coli* ATCC 25922 s-a observat inhibiție ridicată (=28 mm) la proba 2 (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>) și o mai mică inhibiție pentru proba 1 cu argint (12 mm) (Fig. 5).



**Figura 5.** Inhibiția la *Escherichia coli* ATCC 25922: a) înainte și b) după perioada de incubare

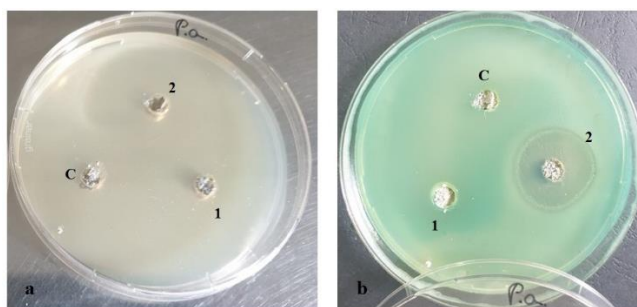
La tulpina bacteriană *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 s-a observat inhibiție ridicată (=18 mm) la proba 2 (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>) iar pentru proba 1 nu s-a înregistrat inhibiție (Fig. 6).



**Figura 6.** Inhibiția la *Enterococcus faecalis* ATCC 29212: a) înainte și b) după perioada de incubare

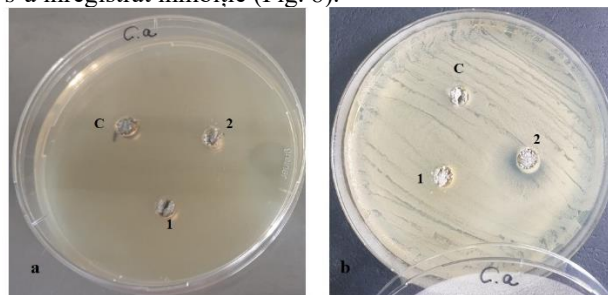
La tulpina bacteriană *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 pe lângă fenomenul de schimbare a culorii mediului de cultură (virare spre verde fluorescent ce confirmă producerea de către această bacterie a unor pigmenți piocianici și pioverdinici de culoare verde și albastrui) [22], s-a observat o inhibiție ridicată (=26 mm) la proba 2 (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>), iar pentru proba 1 nu s-a înregistrat inhibiție (Fig. 7).





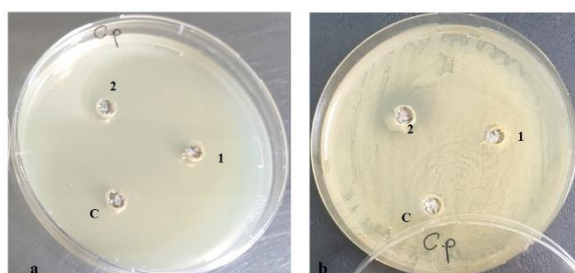
**Figura 7.** Inhibiția la *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853: a) înainte și b) după perioada de incubare

a. Rezultate tulpini fungice. La tulpina fungică *Candida albicans* ATCC 10231 s-a observat o creștere bună a acesteia pe mediul de cultură, însă inhibiția a fost observată numai la proba 2 (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>) și destul de difuză, iar pentru proba 1 nu s-a înregistrat inhibiție (Fig. 8).



**Figura 8.** Inhibiția la *Candida albicans* ATCC 10231: a) înainte și b) după perioada de incubare

La tulpina fungică *Candida parapsilosis* ATCC 22019 s-a observat o inhibiție a fost tot la proba 2 (DM-GO-ZnO-GO-TiO<sub>2</sub>) înregistrând un diametru de 18 mm, iar pentru proba 1 nu s-a observat inhibiție (Fig. 9). *Candida parapsilosis* este cea mai frecventă specie întâlnită în natură și este considerată o drojdie periculoasă cu pseudohife care manifestă activitate antagonistă fiind capabilă să producă substanțe cu efect citotoxic asupra altor organisme [23].



**Figura 9.** Inhibiția la *Candida parapsilosis* ATCC 22019: a) înainte și b) după perioada de incubare

În urma acestor experimente asupra diverselor probe de D-mortar se poate afirma că acestea prezintă activitate antimicrobiană destul de variată în funcție de tipul de mortar și în funcție de tulpina microbiană testată. La proba control (C) nu s-a înregistrat inhibiție, ceea ce înseamnă că la probele de mortar testate nu doar compușii activi din acestea au acționat asupra microorganismelor, ci și compușii adăugați (Ag, Fly Ash, ZnO, TiO<sub>2</sub>).

Concluzii generale:

- Spectrele FTIR ale fiecărui tip de mortar (DM, M) sunt diferite. Dacă pentru mortarul de var (M) s-au identificat patru maxime importante, similare cu raportările din literatură, pentru mortarele DM s-au identificat mai multe maxime care au fost de asemenea raportate în literatură de specialitate, pentru acest tip de mortar. În ambele cazuri s-au evidențiat maxime care pot fi atribuite apei adsorbite pe suprafața mortarului, dar și maximul din jurul valorii de 1420 cm<sup>-1</sup> atribuit fazelor carbonatate [24-28].
- Toate probele au structuri diferite ale suprafețelor. Suprafața mortarelor DM diferă de cea a mortarelor M.
- Rezistențele la compresie și la încovoiere pentru DM au valori mai mari față de cele obținute pentru mortarele de var (M). Pentru ambele tipuri de mortare, adaosul de aditivi cu amestecuri de grafene funcționalizate a contribuit doar la o creștere ușoară a acestor proprietăți față de probele martor. Dacă pentru mortarele DM, adaosul de aditivi cu grafene a contribuit doar la o creștere ușoară a adeziunii, pentru mortarele M (din var hidraulic) adeziunea a crescut semnificativ, dublându-se în unul din cazuri. Rezultatele obținute în urma testelor mecanice indică faptul că dacă se dorește o îmbunătățire a proprietăților acestei clase de mortare (Dry Beton) sunt necesare studii suplimentare pentru a identifica mecanismul de interacțiune între aditivii adăugați de producător și aditivii pe bază de pulberi cu grafene. Studiul de față, constituie o baza de informații utile care pot conduce la obținerea unor noi clase de mortare cu proprietăți îmbunătățite prin adaosuri de aditivi cu grafene [24-28].

- La mortarele de var (M) la care suprafața specifică și volumul porilor scade odată cu adăugarea aditivilor cu grafene, putem presupune că aditivii cu grafene au fost captați în interiorul acestor pori, contribuind la scăderea volumului lor. La mortarele DM, suprafața specifică crește odată cu adăugarea acestor aditivi, dar volumul porilor a crescut odată cu adaosul aditivului cu amestec de grafene funcționalizate cu Ag și Fly ash și a scăzut odată cu adaosul aditivului cu amestec de grafene funcționalizate cu Zn și Ti. Creșterea mai pronunțată, a suprafeței specifice, dar și a volumului porilor pentru M-GO-Ag-GO-Fly Ash se poate datora prezenței unei cantități semnificative de pori de mici dimensiuni (~4nm), cel mai probabil proveniți din Fly Ash.
- Mortarul DM, cu amestecuri de grafene funcționalizate cu ZnO și cu TiO<sub>2</sub> prezintă cea mai mare activitate antibacteriană, deoarece raportul GO:oxid este 1:20 în fiecare grafenă funcționalizată din amestecul introdus ca aditiv în mortarul DM 2. Aditivul introdus în mortarul DM 1 este compus dintr-un amestec în care, în unul dintre componente, respectiv în GO-Ag, raportul GO:Ag este de doar 1:2. Dacă comparăm efectul antibacterian al DM cu cel al M (obținute în etapa a 2-a a proiectului) observăm că efectul antibacterian împotriva aceluiași tulpini bacteriene testate este mai puternic în cazul DM. Având în vedere că în ambele categorii de mortare am introdus aceiași aditivi cu grafene, în proporții identice, putem presupune că efectul antibacterian mai pronunțat al DM se datorează combinației dintre aditivii cu grafene funcționalizate cu aditivii introduși de producător, putând fi influențat și de tipul liantului ales de producătorul DM.

### **Activitatea 3.3. Elaborarea documentației tehnice pentru noul produs selectat după testele și analizele efectuate (mortar inovator pe bază de nanomateriale)**

A fost elaborată documentația tehnică aferentă tehnologiei de fabricație a noului produs cuprinzând: condițiile tehnice, descrierea materiilor prime, fluxul tehnologic, indicații privind modul de lucru, lista cerințelor esențiale pentru mortarul hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu grafene “MGRAPH”, măsuri de protecție și de siguranță pe timpul lucrului conform NSPM 92— Norme pentru lucrări de reparații, consolidări, demolări și translații de clădiri, consumuri specific privind materiile prime și materialele, necesarul de personal precum și analiza economico – financiară a procesului de producție. (Anexele 1, 2, 3, 4, 5)

### **Activitatea 3.4. Proiectarea și implementarea modelului tehnologic experimental pentru obținerea mortarelor inovatoare**

A fost elaborat modelul tehnologic experimental, în anexele 2 și 3 fiind prezentată noua tehnologie. Caracterul inovativ constă în realizarea unei tehnologii de fabricație inovative pentru variante de mortar hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă/amestecuri de pulberi de grafene funcționalizate. Originalitatea constă în obținerea unor variante de mortare, cu adeziune îmbunătățită la stratul suport și cu posibilitatea inducerii unui efect antibacterian în zona restaurată, destinate pentru reabilitarea clădirilor istorice. *Tehnologia de realizare* a acestui mortar include față de variantele clasice de mortar, aditivi pe bază de pulberi de oxid de grafenă/amestecuri de pulberi de grafene funcționalizate în vederea inducerii unui potențial efect antibacterian și a îmbunătățirii adeziunii la stratul suport. Mortarul prezintă următoarele caracteristici: efect tixotrop, consistență corespunzătoare, adeziune îmbunătățită la stratul suport, efect antibacterian împotriva tulpinilor bacteriene testate, rezistențe mecanice ușor îmbunătățite.

### **Activitatea 3.5. Optimizarea și validarea tehnologiei**

În cadrul acestei activități noua tehnologie a fost supusă atenției unei comisii de omologare (anexa 4), care a analizat raportul de prezentare al tehnologiei, parametrii, nivelul calitativ și tehnico-economic al acesteia.

### **Activitatea 3.6. Elaborarea specificației tehnice de laborator**

A fost elaborată specificația tehnică de laborator (anexa 5) referitoare la Mortare de tip M4T, pentru restaurarea și întreținerea clădirilor de patrimoniu. Mortarele hidraulice sunt o variantă de mortare, făcând parte din clasa materialelor de construcție. Mortarele care au ca liant varul hidraulic sunt mai flexibile dar mai puțin rezistente, având o adeziune mai slabă comparativ cu mortarele de ciment, lasă pereții să respire.

Condițiile de clasificare ale mortarelor sunt precizate de STAS 1030-1985, iar componenții principali ai mortarelor trebuie să îndeplinească anumite condiții de calitate conform standardelor de produs, precum și Instrucțiunilor tehnice C17-1982 și Normativului NE 001-1996. Conform precizărilor stipulate în aceste documente, mortarul hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă se încadrează în categoria mortarelor destinate pentru întreținerea și reabilitarea clădirilor de patrimoniu.

Mortarul hidraulic cu aditivi pe bază de pulberi cu oxid de grafenă, din Specificația Tehnică elaborată în cadrul proiectului, constă dintr-un amestec de var hidraulic de tip NHL 3,5 cu pulbere de oxid de grafenă (GO) sau cu una din cele 2 variante de amestecuri de pulberi cu grafene funcționalizate (GO-Ag-Fly Ash) sau (GO-ZnO-TiO<sub>2</sub>) introduse ca aditivi, în concentrații identice și omogenizate mai întâi în var, iar apoi amestecate cu nisip, denumite într-un singur mod: MORTAR HIDRAULIC CU ADITIVI PE BAZĂ DE PULBERI CU OXID DE GRAFENĂ.

Pentru obținerea pastei de mortar, ingredientele uscate preamestecate se omogenizează cu apă curată, de la rețeaua de alimentare cu apă. Prezenta specificație tehnică se referă la mortare, cu aditivi pe bază de pulberi cu GO. Aditivii au fost obținuți în laboratorul de Compozite Polimerice al UBB\_ICCRR, având rolul de a îmbunătăți adeziunea mortarului la stratul suport și de a induce un efect antibacterian în zona restaurată.

### **Activitatea 3.7. Organizarea workshop-ului „Provocări în domeniul tehnologiilor pentru obținerea mortarelor inovatoare pe bază de nanopulberi”, precum și perspective privind cercetarea continuă în domeniul proiectului;**

În data de 30 martie a avut loc workshop-ul intitulat “PROVOCĂRI ÎN DOMENIUL TEHNOLOGIILOR PENTRU OBȚINEREA MORTARELOR INOVATOARE PE BAZĂ DE NANOPULBERI”. Evenimentul a adunat specialiști în domeniu, scopul principal reprezentându-l diseminarea rezultatelor, pe de-o parte, iar pe de altă parte punându-se accent pe direcțiile și perspectivele viitoare de continuare a cercetării în domeniul abordat. (anexele 6 și 7 precum și site-ul proiectului, secțiunea rezultate: <http://dipam.uab.ro/index.php?pagina=pg&id=13&l=ro>)

### **Activitatea 3.8. Diseminare la scară largă prin comunicarea națională și internațională și publicarea rezultatelor. Analiza, identificarea și atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală pentru rezultatele cercetării (cererea de brevet)**

A fost întocmit și transmis dosarul pentru atribuirea drepturilor de proprietate intelectuală pentru rezultatele obținute în urma cercetării realizate. Cererea de brevet depusa la OSIM a fost înregistrată cu numărul A 100614/6.X.2022.

#### **Publicații:**

##### **ISI**

1. Popa D., Prodan D., Varvara S., Popa M., Cuc S., Sarosi C., Moldovan M., Ivan R., Ene R., *Properties Evolution of Some Hydraulic Mortars Incorporating Graphene Oxides*, **Buildings**, 2022, 12, 864. <https://doi.org/10.3390/buildings12060864>, <https://www.mdpi.com/journal/buildings>, Q2, **IF: 3,32**, ISSN: 2075-5309;
2. M. S. Kirgiz, J. Mirza, S. Cuc, D. Prodan, C. Saroși, I. Perhaită, R. Carpa, M. Moldovan, D. Popa, S. Varvara, M. Popa, *Physico-antibacterial feature and SEM morphology of bio-hydraulic lime grout incorporating nano graphene oxide and binary combination of nano graphene oxide with nano silver, fly ash, zinc, and titanium powders*, **Buildings**, **IF: 3,32**, 2022, 12, x. - în evaluare
3. Popa D., Prodan D., Moldovan M., Saroși C., Cuc S., Popa M., Varvara S., Ivan R., Bostan R., Damian G., *Study on the possibility of obtaining innovative mortars used in the rehabilitation of heritage buildings*, 8, (2022), **Journal of Environmental Protection and Ecology**, <https://scibulcom.net/en/journal/1311-5065>, ISSN: 1311-5065, **IF 0,692** – în curs de publicare;
4. Marica E., Popa M., *Bibliometric analysis of literature on the recovery of construction waste, registered under Re No 4508/27.09.2022*, **Journal of Environmental Protection and Ecology**, <https://scibulcom.net/en/journal/1311-5065>, ISSN: 1311-5065, **IF 0,692** - în evaluare.

##### **BDI**

1. Marica E., Sarb A., Popa M., *Multicentric Comparative Study Regarding the Characteristics of the Materials used in the Manufacture of Mortars*, **Annales Universitatis Apulensis Series Oeconomica**, (în curs de publicare; jurnal BDI), ISSN: 2344–4975 (online), <http://www.oeconomica.uab.ro/colegiu.php?lang=ro>, (2021);
2. Marica E., Popa M., *Bibliometric analysis of publications on ecological concrete*, **Annales Universitatis Apulensis Series Oeconomica** (în curs de publicare; jurnal BDI), ISSN: 2344–4975 (online), <http://www.oeconomica.uab.ro/colegiu.php?lang=ro>, (2022);
3. Popa D., Bostan R., Maican S., Paștiu C., Ivan R., Muntea E., Topor D., *Knowledge of the characteristics of masonry mortars determinant for the identification of compatible mortar*, **Annales Universitatis Apulensis Series Oeconomica** (în curs de publicare; jurnal BDI), ISSN: 2344–4975 (online), <http://www.oeconomica.uab.ro/colegiu.php?lang=ro>, (2022);
4. Popa D., Prodan D., Moldovan M., Cuc S., Sarosi C., Varvara S., Bostan R., Goronea T., *Some aspects regarding the methods and materials used for combating the humidity in heritage buildings*, **PANGEEA**, nr 22, ISSN 2076-0760, 2022. (în curs de publicare – acceptat pentru publicare).

#### **Participare la conferințe:**

1. Popa D., Prodan D., Moldovan M., Saroși C., Cuc S., Popa M., Varvara S., *Study on the possibility of obtaining innovative mortars used in the rehabilitation of heritage buildings*, International Scientific Conference Green Development, Green Infrastructure, Green Technology - GREDIT 2022, Skopje, Macedonia, May 2022;
2. S. Cuc, D. Prodan, D. Popa, C. Sarosi, A. Moldovan, M. Popa, M. Moldovan, *Synthesis and Characterization of Functionalized Graphene Powder*, 9th International Conference “Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices” BIOMMEDD’2022. Bucharest (Romania), July 20-22th, 2022;

3. Sarosi C., *The influence of graphene functionalized powders on mechanical properties of hydraulic lime mortars*, *International Conference on Advanced materials- ANM2022 Conference*, Portugal, 27-29 July 2022, University of Aveiro, Portugal, 2022;
4. Cuc S., *Experimental hydraulic lime mortars with different functionalized graphene oxide powders*, *International Conference on Advanced materials- ANM2022 Conference*, Portugal, 27-29 July 2022, University of Aveiro, Portugal, 2022
5. Marica E., Popa M., *Bibliometric analysis of literature on the recovery of construction waste*, *International Scientific Conference Green Development, Green Infrastructure, Green Technology - GREDIT 2022*, Skopje, Macedonia, May 2022;
6. Marica E., Popa M., *Bibliometric analysis of publications on ecological concrete*, *International Conference on Management Economics and Accounting*, a XIV-a ediție, 19-20 mai 2022, Alba Iulia;

### A 3.9 Finalizarea paginii web a proiectului

S-a finalizat site-ului proiectului <http://dipam.uab.ro/>.

#### REZULTATELE ETAPEI III:

- tehnologie de laborator,
- specificație tehnică,
- cerere de brevet,
- articole publicate în reviste ISI,
- workshop,
- finalizare pagina web (<http://dipam.uab.ro/>)

**CONCLUZIILE ETAPEI III - Elaborarea și demonstrarea funcționalității modelului experimental, a tehnologiei de elaborare a noilor materiale inovatoare (nanopulberi de Ti, Zn, Grafen, Ag, Si etc.) cu aplicații în categorii de mortar indicate pentru zidăria clădirilor de patrimoniu.**

**În etapa a III- au fost planificate și realizate 9 activități, prin implementarea cărora s-au obținut** mortare cu adaosuri pe bază de pulberi de GO cu proprietăți îmbunătățite și cu o adeziune mult mai mare la substrat.

Totodată s-a luat în studiu atribuirea proprietăților antimicrobiene atât oxidului de grafenă, dar și ionilor metalici utilizați pentru funcționalizare, utilizați ca aditivi, elemente care imprimă mortarului capacitatea de inhibare/distrugere a microbilor, inclusiv a bacteriilor și ciupercilor. Efectele sinergice, generate de nanofoile de GO în combinații cu Ag-Fly Ash, respectiv cu ZnO-TiO<sub>2</sub> au condus la o activitate antibacteriană superioară a mortarelor care au încorporați în compoziție astfel de aditivi. Foile de GO au servit ca suport pentru Ag, Fly Ash sau oxizii de Zn și Ti ajutând la dispersia acestora, acționând ca loc de depozitare pentru ionii de Ag, Zn etc. dizolvați, asigurând astfel un contact direct al acestora cu bacteriile cu care au fost puse în contact. În urma acestui contact, crește concentrația ionilor metalici pe membranele celulare ale bacteriilor, influențând astfel permeabilitatea acestora și conducând la inhibarea replicării ADN-ului bacterian, la modificarea nivelurilor intracelulare de ATP și în final la inducerea morții bacteriilor. Pe de altă parte, a fost realizat un studiu de acțiune comparativă a nanomaterialelor utilizate în laborator, în probele de material experimental și comercial, urmărindu-se selectarea produsului cu proprietăți optime pentru scopul propus. Rezistențele la compresie și la încovoiere pentru DM (Dry Beton) au valori mai mari față de cele obținute pentru mortarele de var (M). Pentru ambele tipuri de mortare, adaosul de aditivi cu amestecuri de grafene funcționalizate a contribuit doar la o creștere ușoară a acestor proprietăți față de probele martor. Dacă pentru mortarele DM, adaosul de aditivi cu grafene a contribuit doar la o creștere ușoară a adeziunii, pentru mortarele M (din var hidraulic) adeziunea a crescut semnificativ, dublându-se în unul din cazuri. Rezultatele obținute în urma testelor mecanice indică faptul că dacă se dorește o îmbunătățire a proprietăților acestei clase de mortare (Dry Beton), sunt necesare studii suplimentare pentru a identifica mecanismul de interacțiune între aditivii adăugați de producător și aditivii pe baza de pulberi cu grafene. Studiul de față, constituie o bază de informații utile care pot conduce la obținerea unor noi clase de mortare cu proprietăți îmbunătățite prin adaosuri de aditivi cu grafene. Totodată a fost elaborată tehnologia pentru noul produs, precum și documentația tehnică. În cadrul acestei etape, în luna martie, a fost organizat workshop-ul intitulat „Provocări în domeniul tehnologiilor pentru obținerea mortarelor inovatoare pe bază de nanopulberi”. Evenimentul a adunat specialiști în domeniu, scopul principal reprezentându-l diseminarea rezultatelor, pe de-o parte, iar pe de alta parte punându-se accent pe direcțiile și perspectivele viitoare de continuare a cercetării în domeniul abordat.

În cadrul acestei etape au fost implicați 2 doctoranzi în domeniul Inginerie și management.

Toate activitățile prevăzute în anul 2022 aferente etapei a III-a a proiectului au fost realizate integral, conform Planului de realizare al proiectului.

### Bibliografie selectivă:

1. Popa, D., Carpa, R., Moldovan, M., Prodan, D., Varvara, S., Golumbeanu, M., Popa, M. (2019). Culturable bacterial communities from the, spoiled walls of the heritage buildings. *J. Environ. Prot. Ecol*, 20, 773-780;
2. Wang, Y. W., Cao, A., Jiang, Y., Zhang, X., Liu, J. H., Liu, Y., Wang, H. (2014). Superior antibacterial activity of zinc oxide/graphene oxide composites originating from high zinc concentration localized around bacteria. *ACS applied materials & interfaces*, 6(4), 2791-2798;
3. Liangsheng Qiu, Sufen Dong, Ashraf Ashour, Baoguo Han. Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. *Construction and Building Materials* 260 (2020) 120456 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120456>;
4. Lazar, V. Quorum sensing in biofilms—How to destroy the bacterial citadels or their cohesion/power? *Anaerobe* 2011, 17, 280–285.// Periasamy, S.; Joo, H.S.; Duong, A.C.; Bach, T.H.; Tan, V.Y.; Chatterjee, S.S.; Cheung, G.Y.; Otto, M. How *Staphylococcus aureus* biofilms develop their characteristic structure. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, 109, 1281–1286;
5. Collins, T.L.; Markus, E.A.; Hassett, D.J.; Robinson, J.B. The effect of a cationic porphyrin on *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. *Curr. Microbiol.* 2010, 61, 411–416;
6. Li, X.Z.; Nikaido, H.; Williams, K.E. Silver-resistant mutants of *Escherichia coli* display active efflux of Ag<sup>+</sup> and are deficient in porins. *J. Bacteriol.* 1997, 179, 6127–6132;
7. 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;
8. Rai, M.; Kon, K.; Ingle, A.; Duran, N.; Galdiero, S.; Galdiero, M. Broad-spectrum bioactivities of silver nanoparticles: The emerging trends and future prospects. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2014, 98, 1951–1961;
9. 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;
10. Brunello, V., Corti, C., Sansonetti, A., Tedeschi, C., & Rampazzi, L. (2019). Non-invasive FTIR study of mortar model samples: comparison among innovative and traditional techniques. *The European Physical Journal Plus*, 134(6), 270;
11. Kashyap, V. S., Agrawal, U., Arora, K., & Sancheti, G. (2021, June). FTIR Analysis of Nanomodified Cement Concrete Incorporating Nano Silica and Waste Marble Dust. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 796, No. 1, p. 012022). IOP Publishing;
12. Ylmen, R., & Jäglid, U. (2013). Carbonation of Portland cement studied by diffuse reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 7(2), 119-125;
13. Chouhan, H. S., Kalla, P., Nagar, R., & Gautam, P. K. (2019). Gainful utilization of dimensional limestone waste as fine aggregate in cement mortar mixes. *Construction and Building Materials*, 221, 363-374;
14. Moussa, A. (2018). Nano treatment of decayed cement-lime mortars from the Edfena Royal Palace (Rosetta, Egypt). *Shedet*, 5(5), 230-251;
15. Kashyap, V. S., Agrawal, U., Arora, K., & Sancheti, G. (2021, June). FTIR Analysis of Nanomodified Cement Concrete Incorporating Nano Silica and Waste Marble Dust. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 796, No. 1, p. 012022). IOP Publishing;
16. SR EN 1015-11:2002 Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar;
17. Felekoğlu, B., Tosun, K., Baradan, B., Altun, A., & Uyulgan, B. (2006). The effect of fly ash and limestone fillers on the viscosity and compressive strength of self-compacting repair mortars. *Cement and concrete research*, 36(9), 1719-1726;
18. SR EN 998-1: 2004: Specification for mortar for masonry – Part 1: Rendering and plastering mortar;
19. SR EN 1015-12:2001-Methods of test of mortar for masonry – Part 12: Determination of adhesive strength of hardened rendering and plastering mortars on substrates.
20. Atlas, R.M., 2010, *Handbook of Microbiological Media*, 4th edition, CRC Press, New York;
21. Carpa R., Drăgan-Bularda M., Muntean V., 2014, *Microbiologie Generală Lucrări Practice*, Ed. Presa Univ. Clujeană;
22. Henry, R., 2012, "Etymologia: *Pseudomonas*". *Emerging Infectious Diseases*. 18 (8): 1241. doi:10.3201/eid1808.ET1808;
23. Robledo-Leal E., Elizondo-Zertuche, M., Villarreal-Treviño, L., Treviño-Rangel, R.J., García-Maldonado, N., Adame-Rodríguez, J.M., González G.M., 2014, "Killer behavior within the *Candida parapsilosis* complex". *Folia Microbiologica*. 59 (6): 503–506. doi:10.1007/s12223-014-0327-1.
24. Popa D., Prodan D., Varvara S., Popa M., Cuc S., Sarosi C., Moldovan M., Ivan R., Ene R., Properties Evolution of Some Hydraulic Mortars Sarosi C., Incorporating Graphene Oxides, *Buildings*, 2022, 12, 864. <https://doi.org/10.3390/buildings12060864>, <https://www.mdpi.com/journal/buildings>;
25. D. Prodan, M. Moldovan, G. Furtos, C. Sarosi, M. Filip, I. Perhaita, R. Carpa, **M. Popa**, S. Cuc, S. Varvara, D. Popa, Synthesis and Characterization of Some Graphene Oxide Powders Used as Additives in Hydraulic Mortars, *Applied Sciences*, nov 2021, 11(23), 11330, <https://doi.org/10.3390/app112311330>;

26. Furtos, G., Molnar, L., Silaghi-Dumitrescu, L., Pascuta, P., Korniejenko, K. (2021). Mechanical and thermal properties of wood fiber reinforced geopolymer composites. *Journal of Natural Fibers*, Q1, 1-16. <https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1929655>;
27. D. Popa, D. Prodan, M. Moldovan, C. Saroși, S. Cuc, M. Popa, S. Varvara, R. Ivan, R. Bostan, G. Damian, Study on the possibility of obtaining innovative mortars used in the rehabilitation of heritage buildings, 8, (2022), *Journal of Environmental Protection and Ecology*, <https://scibulcom.net/en/journal/1311-5065>;
28. M. S. Kırğız, J. Mirza, S. Cuc, D. Prodan, C. Saroși, I. Perhaiță, R. Carpa, M. Moldovan, D. Popa, S. Varvara, M. Popa, Physico-antibacterial feature and SEM morphology of bio-hydraulic lime grout incorporating nano graphene oxide and binary combination of nano graphene oxide with nano silver, fly ash, zinc, and titanium powders, *Buildings*, , **IF: 3,32**, 2022, 12, x. <https://doi.org/10.3390/xxxxx> - acceptata pentru publicare.

Director proiect,  
Conf.univ.dr.ing Popa Dorin Victor

