



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00098

(22) Data de depozit: 23.02.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2011 BOPI nr. 8/2011

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

(72) Inventatori:  
• ION RODICA MARIANA, STR. VOILA  
NR. 3, BL. 59, ET. 1, SC. 3, AP. 36,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• DONCEA SANDA MARIA,  
ALEEA STĂNILĂ NR.6, BL.H10, ET.2, AP.29,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE TRĂTARE, RESTAURARE  
CHIMICĂ ȘI DEZINFECȚIE BIOLOGICĂ A SUPRAFEȚEI  
HÂRTIEI ISTORICE CU NANOPARTICULE DE  
HIDROXIAPATITĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de restaurare a unor documente istorice degradate. Metoda conform invenției constă dintr-o operație de desprăfuire mecanică și îndreptare a suprafeței documentului, care în continuare este curățat mecanic, pentru îndepărtarea depozitelor de ceară, după care se pulverizează în jet uniform și, prin mișcări rotative, o suspensie de nanoparticule de hidroxiapatită în alcool izopropilic de

concentrație 0,08...0,8%, cu ajutorul unui dispozitiv de pulverizare adecvat, în continuare se lasă la uscat la temperatura camerei, timp de 24 h, din care rezultă un document având o consistență și rezistență chimică și biologică îmbunătățite.

Revendicări: 5  
Figuri: 8



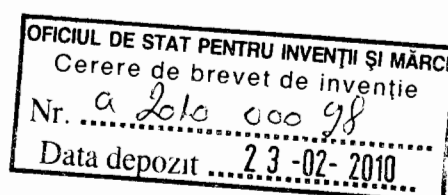
## COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU DE TRATARE, RESTAURARE CHIMICĂ ȘI DEZINFECȚIE BIOLOGICĂ A SUPRAFEȚEI HÂRTIEI ISTORICE CU NANOPARTICULE DE HIDROXIAPATITĂ

Invenția prezentă se referă la o metodă de tratare, restaurare chimică și dezinfecție biologică a suprafeței hârtiei istorice degradate, prin utilizarea unor suspensii nanoparticule în soluție alcoolică (izopropanol) de hidroxiapatită. Sunt prezentate atât prepararea suspensiei de nanoparticule cât și dispozitivul și modalitatea de pulverizare a acestei suspensii pe hârtia supusă tratamentului, cu evidențierea aspectului vizual, chimic și biologic al probelor de hârtie înainte și după tratarea prin această metodă.

Degradarea hârtiei datorită acidității excesive (datorată acțiunii agenților chimici sau biologici), este reflectată prin apariția de tonalități galbene însoțită de creșterea fragilității deoarece hârtia este transformată într-o substanță foarte fragilă ce se fărâmițează la cea mai slabă atingere.

Deteriorările produse de agenții biologici și chimici, cel mai frecvent întâlnite la hârtie sunt:

- Creșterea acidității cu micșorarea mecanice până la apariția de perforații;
- Erodarea și fragilizarea;
- Subțierea și transparentizarea hârtiei;
- Pătarea prin apariția de pigmentații brune, gălbui, verzi, roz, mov, portocalii, însoțite de de degradări mai profunde nesesizabile cu ochiul liber, datorate ciupercilor și în special pigmentilor difizibili produși de acestea;
- „foxing-ul: sau apariția de pete roșcate-cafenii de 0,5-5 mm diametru, datorate tot ciupercilor, și în special încetării acțiunii lor. Aceste pete de foxing pot fi produse și de mucegaiuri, care în general trăiesc neobservate în hârtie, și devin vizibile prin mirosul iute și culoarea cafenie marcată ce apar la permeabilizarea hârtiei.
- Cele mai mari distrugeri determinate hârtiei sunt datorate ciupercilor *Aspergillus* și *Penicillium* (printre cel mai des întâlnite).
- Microorganismele în general provoacă creșterea acidității, fapt ce provoacă distrugerea ei. Microorganismele cele mai întâlnite sunt



bacteriile și ciupercile microscopice (fungi, micromicetele, mucegaiurile). Sporii lor se găsesc pretutindeni, se înmulțesc foarte ușor și folosesc ca hrană orice material de natură organică. Aceștia se depun odată cu praful și nu se întâmplă nimic dacă temperatura și umiditatea nu depășesc limitele normale: 18 grade Celsius și 50-65% umiditate. Toate materialele de natură organică sunt higroscopice. Când hârtia absoarbe apă, fibrele și adezivii se umflă. Când conținutul în apă al hârtiei depășește procentul de 10%, sporii devin activi dezvoltându-se și înmulțindu-se într-un timp foarte scurt. Ca să poată consuma materialele organice, microorganismele eliberează enzime care desfac macromoleculele în elementele componente. Unele se hrănesc cu celuloză, altele cu amidon (hârtia devine în anumite zone translucidă), altele cu gelatină. Altele se adaptează hrănindu-se cu oricare din aceste materiale. Microorganismele consumă materialul cărții și elimină resturi care au natură acidă care atacă pe cale chimică materialul cărții. Unele sunt incolore, dar produc pigmenți ce pătează materialul; altele sunt colorate. Ciupercile produc substanțe lipicioase și cartea capătă un aspect păslos, iar creșterile abundente ale acestor microorganisme uneori împiedică citirea textului. Deci, ciupercile pot distruge prin: consumarea materialului, pătare și blocarea materialului. În cazul materialelor colorate, atacul microorganismelor determină decolorarea materialelor.

Scopul restaurării este de a conserva pentru posteritate impresiile istorice, artistice, religioase și practice ale picturilor prețioase și lucrurilor caligrafice moștenite de la înaintașii noștri. **Prin restaurare se înțelege ansamblul operațiilor menite să conserve în timp toate informațiile conținute de obiectul respectiv.** Acesta se caracterizează prin pluralitate, deoarece cartea este alcătuită din diferite elemente și are deci diverse valențe, atât ale întregului cât și ale fiecărei părți. În cazul cărților românești vechi, acestea se află în stadii de deteriorare atât de avansată încât necesită intervenții de mare amploare. Astfel, unele cărți trebuie restaurate complet, pentru că restaurarea nu se poate face datorită unor procese evolutive de degradare a hârtiei.

Restaurarea hârtiei, a documentelor pe suport papetar poate fi clasificată în:

- *Restaurarea distrugerilor*, ce intenționează să restaureze acele lucrări astfel încât să dispară sau să fie acoperite porțiunile distruse precum

găurile provocate de viermi, porțiunile lipsă, rupturile, sau găurile datorate îmbătrânirii;

- *Dezinfectarea biologică*, ce presupune distrugerea și eliminarea bacteriilor, mucegaiurilor și/sau ciupercilor (sau urmelor lăsate de acestea) de pe suportul papetar.

Pentru restaurarea chimică, până în prezent, se cunosc diverși agenți utilizați la tratarea hârtiei, precum: cenușa de oase, plumbul alb, carbonatul de calciu, ghips, ceară, oxid de zinc, dioxid de titan, polimeri acrilici, argilă, talc, alb satin (amestec hidroxid de aluminiu, hidroxid de calciu și sulfat de calciu), sulfat de bariu dar și amestec de sulfat, sulfat și carbonatul de calciu.

Descoperiri în domeniu existente până în acest moment:

- Brevetul german DE19921616 (A1), în care se prezintă o metodă de neutralizare a acidității hârtiei istorice utilizând o dispersie de carbonat de calciu sau carbonat de magneziu (1,2% procente de masă) cu stabilizator de acid organic în ciclohexan. Dar această metodă utilizează solvent organic (ciclohexan, cu grad de inflamabilitate mare și toxic) existând pericolul aprinderii materialului (cartii) supuse tratamentului. În plus, materialul tratat se usucă greu și poate căpăta pe anumite porțiuni fenomenul de brunificare.
- Patentele AU2003215817 și WO03082742 intitulat: Proces de preparare a nano și micro-particulelor a oxizilor și hidroxizilor de metale tranziționale și din grupa a II-a, nano și micro-particulele astfel obținute și utilizarea lor în industriile ceramice, textile și de hartie, în care sunt prezentate doar metodele de sinteză ale acestor nanoparticule menționându-se potențiala lor aplicare în domeniile mai sus menționate;
- Patent US2005042380(A1), intitulat: Suspensie bazică, preparare și proces de deacidificare a hârtiei, în care sunt abordate suspensii bazice de tip  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  or their mixtures, dar și hidroxizii acestora cu dimensiuni cuprinse între 10 nm și 500 nm și procedurile de deacidificare ale hârtiei prin imersarea materialelor respective în băi cu suspensii ale oxizilor și bazelor menționate mai-sus.

- Lucrarea „Conservarea și restaurarea înscrisurilor și cărților” autori: Carmen Crespo și Vicente Vinas, în care sunt abordate mai multe metode de restaurare a hârtiei deteriorate, printre care și utilizarea de hidroxid de calciu și hidroxid de magneziu, dar barbotate în soluție de dioxid de carbon, astfel încât pe suprafața hârtiei să se formeze un strat de carbonat al celor două metale mai-sus menționate.

Metoda are ca dezavantaje:

- formarea de carbonați, sub formă de strat solid neuniform distribuit și ușor de exfoliat de pe suprafața hârtiei;
  - utilizarea de dioxid de carbon ce poate să conducă la formarea de acid carbonic, fapt ce ar crește aciditatea hârtiei tratate cu efecte distructive accentuate asupra hârtiei supuse tratamentului.
  - carbonații formați pot acoperi pigmenții utilizați la figuri sau desene pe hârtia respectivă și produc decolorarea acestora îngreunând revigorarea culorii.
- Lucrarea: Nanoparticulele de  $Mg(OH)_2$ : Sinteză și aplicații în conservarea hârtiei, autori: Giorgi, R., Bozzi, C., Dei, L., Gabbiani, C., Ninham, B. W., Baglioni, P. *Langmuir* 21, 8495-8501 (2005), prezintă metode alternative de preparare a  $Mg(OH)_2$  și influențele reactanților asupra calității acestui hidroxid, precum și utilizarea acestuia în deacidifierea unor probe de hârtie prin transformarea lui la suprafața hârtiei tratate în carbonatul corespunzător.
- Lucrarea „O nouă metodă de deacidificare a hârtiei bazată pe hidroxid de calciu dispersat în medii ne-aipoase”, autori: Giorgi, R., Dei, L., Schettino, C., Baglioni, P, publicată în *Preprint of the IIC Baltimore Congress 2002, Work of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation*, 69, Baltimora (2002) în care este utilizat hidroxidul de calciu în suspensii alcoolice.

Pentru dezinfectia biologică, în prezent se folosesc următoarele metode de dezinfecție:

- metoda de dezinfecție cu 2- 3 lingurițe de cristale de timol în 50 ml. alcool etilic absolut.
- Dezinfecția în etuvă, folosind oxidul de etilenă, bromura de metil sau alte substanțe, nu sunt considerate metode necesare pentru suporturile papetare, în

23-02-2010

condițiile în care insectele și ouălele lor sunt detectate la timp. Dezavantajul acestei metode constă în aceea că oxidul de etilenă este toxic și cu pericol de explozie, și trebuie să se ia în calcul adoptarea unor măsuri de precauție.

- Metoda de dezinfectie cu microunde a fost propusă încă din anul 1988, deși se pare că nu a fost preluată de nimeni. Din păcate, nici această metodă nu e lipsită de controverse, datorită producerii îmbătrânirii premature a hârtiei în urma radiațiilor și a radicalilor liberi formați ca urmare a expunerii la radiații, totuși se pare că este cea mai eficace metodă aplicată în ultimii ani.

- Patentul US5256544, intitulat: Solubilizarea microbiană a fosfaților prezintă o metodă de solubilizare a fosfaților anorganici de către fungiile izolate din sol;
- Lucrarea: Biofertilizers in Indian agriculture, autor: LL Somani, Ed. Nourang Rai, Concept Publishing Company, India, 1987, menționează capacitățile de dizolvare ale hidroxiapatitei de către ciuperci precum *Aspergillus* și *Penicillium*.
- Lucrarea „Conservarea lucrărilor de artă pe suport hârtie”, a autoarei Anne F. Clapp, Lyons Press, 1987, tratează o metodă de tratament de dezinfectie a hârtiei prin folosirea etuvei și a vaporilor și cristalelor de timol, cu precizarea că această substanță nu ar trebui folosită pentru dezinfectia fotografiilor, a ornamentelor care conțin diferite uleiuri în stratul de pictură sau pentru pergamente care conțin substanțe uleioase, chiar dacă aceste obiecte prezintă mușcături pe suport.

Invenția prezentă se referă la o metodă de tratare, restaurare chimică și dezinfectie biologică a suprafeței hârtiei istorice degradate, prin utilizarea unor suspensii nanoparticule în soluție alcoolică (izopropanol) de hidroxiapatită. Sunt prezentate atât prepararea suspensiei de nanoparticule cât și dispozitivul și modalitatea de pulverizare a acestei suspensii pe hârtia supusă tratamentului, cu evidențierea aspectului vizual, chimic și biologic al probelor de hârtie înainte și după tratarea prin această metodă.

Noutatea și avantajele pe care le oferă invenția constau în:

- utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  preparată în laborator și pulverizate în soluție apoasă pe suprafața hârtiei deteriorate;
- prezentarea dispozitivului de pulverizare a suspensiei de nanoparticule și algoritmul operațiilor de tratare;
- hârtia respectivă este lăsată să se usuce în atmosferă la temperatura camerei, astfel încât să se realizeze legături între nanoparticulele pulverizate și fibrele de celuloză degradate din constituția hârtiei, iar hârtia să capete consistență și rezistență.
- Alcoolul iso-propilic are o toxicitate redusă, este volatil, are tensiune superficială redusă și este prietenos mediului.
- În comparație cu metoda Wei t'O (bazată pe alcoxizi de magneziu) și utilizată în prezent în multe depozite de cărți și biblioteci, suspensia de hidroxiapatită preparată de noi, are următoarele avantaje:
  - (1) nanoparticulele de HA sunt mai puțin agresive,
  - (2) prezintă dezavantaje minore din punct de vedere al solventilor utilizați: metoda Wei t'O utilizează CFC;
  - (4) tratamentul este simplu și nu necesită instalații speciale;
  - (5) tratamentul cu nanoparticule al hârtiei are beneficii economice substanțiale.
  - (6) tratamentul cu nanoparticule al hârtiei favorizează și dezinfectia acesteia, datorită capacității de inactivare de către hidroxiapatită a ciupercilor din clasele: *Aspergillus* și *Penicillium*.

În continuare invenția este descrisă în legătură cu figurile 1- 8 care reprezintă:

- figura 1, reprezintă dispozitivul de pulverizare a hârtiei cu suspensia de nanoparticule de hidroxiapatită;
- figura 2, prezintă microgramele obținute prin microscopie electronică cu baleiaj ale mostrelor de hârtie (a) precum și ale mostrelor de hârtie pulverizate cu hidroxiapatită (0,8% în izopropanol) (b,c);
- figura 3, prezintă microgramele cu morfologia nanoparticulelor de hidroxiapatită (0,8% în izopropanol) obținute prin microscopie cu forță atomică;

- figura 4, prezintă distribuția dimensională a nanoparticulelor de hidroxiapatită pe suprafața hârtiei (0,8% in izopropanol);
- figura 5, prezintă topologia stratului de nanoparticule de hidroxiapatită pe suprafața hârtiei (0,8% in izopropanol);
- figura 6, prezintă aspectul biologic al hârtiei înainte (jos) și după 72 ore (sus) de la tratamentul cu nanoparticule de hidroxiapatită;
- figura 7, prezintă aspectul biologic al hârtiei înainte (jos) și după 144 ore (sus) de la tratamentul cu nanoparticule de hidroxiapatită;
- figura 8, prezintă o mostră de hârtie (împărțită în două jumătăți) înainte (stânga) și după 144 ore (dreapta) de la tratamentul cu nanoparticule de hidroxiapatită.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

**Exemplul 1.** Metodă de tratare și restaurare chimică a unei probe de hârtie, provenită dintr-o carte aparținând unui colecționar particular, oferită spre experimentare. Operațiile efectuate de conservare a porțiunilor îngălbenite, decolorate și fragilizate ale hârtiei:

1. Desprăfuirea mecanică, operație efectuată care s-a realizat cu o pensulă moale, în nișă cu ventilație slabă;
2. Indreptarea prin mijloace mecanice a filelor supuse tratamentului cu o pensulă moale și cu un fălțuitor de os;
3. Curățarea mecanică uscată: cu praf de gumă și radieră;
4. Indepărtarea depozitelor de ceară cu bisturiul;
5. Pulverizarea suspensiei de hidroxid de calciu prin mișcări rotative, în cercuri succesive de la stânga la dreapta și de sus în jos;
6. Uscarea filelor respective 24 ore pe rastel;

În urma aplicării jetului uniform de hidroxiapatită în alcool izopropilic, și uscării, hârtia a fost supusă unor analize fizico-chimice precum: microscopia electronică cu baleaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM). S-a putut observa, pe de o parte, topologia și morfologia nanoparticulelor de hidroxiapatită, dimensiunea acestora, dar și omogenitatea stratului de hidroxiapatită pulverizat pe mostra de hârtie.

**Exemplul 2.** Metodă de dezinfecție biologică a unei probe de hârtie, provenită dintr-o carte aparținând unui colecționar particular, oferită spre experimentare.



Metoda de lucru este prezentata in cele ce urmează:

Probele de hârtie, au fost pulverizate spreiate cu nanoparticule hidroxiapatită în alcool izopropilic, de concentrații 0,8%; 0,4%; 0,2%; 0,1%; și 0,08%.

Aceste probe și o referință de hârtie netratată, au fost apoi introduse în două tipuri de medii de cultura, pe plăci Petri, și anume: Mediul cu geloză nutritivă – pentru număr total de germeni (NTG) și Mediul Sabouraud – pentru muceți (M).

Plăcile au fost incubate într-un incubator Sanyo, la 28°C, la întuneric, în hotă cu flux laminar, și s-au examinat plăcile după 72, respectiv 144 de ore. Cele mai bune rezultate pentru proprietatea fungicida asupra *Aspergillus niger* și *Penicillium*, s-au obținut cu proba de nanoparticulele de hidroxiapatită cu concentrația de 0,8%. În izopropanol (figurile 6 și 7). La celelalte concentrații coloniile de *Penicillium* se dezvoltă rapid pe medii specifice agarizate, formând o păslă deasă de conidiofori de culoare verde, uneori de culoare albă. De aici s-a dedus că optimul de concentrație la care se obține dezinfectie biologică totală este 0,8%.

#### Revendicări:

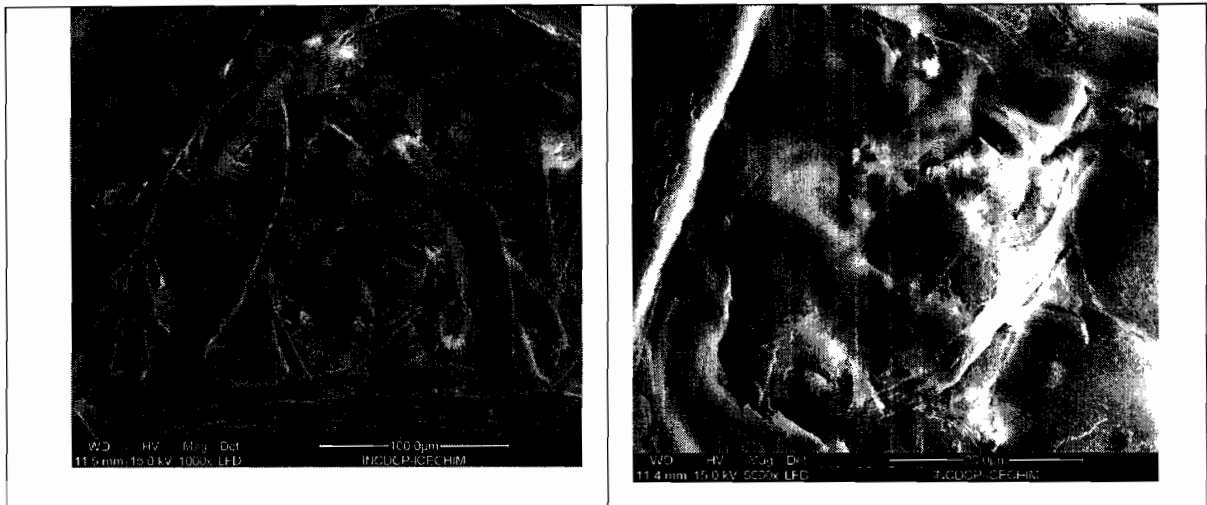
1. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  preparată în laborator și pulverizate în soluție 0,8% de izopropanol pe suprafața hârtiei deteriorate;
2. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol pentru tratarea chimică și restaurarea suprafața hârtiei deteriorate;
3. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol pentru dezinfectia biologică pentru ciupercile din clasele: *Aspergillus* și *Penicillium* de pe suprafața hârtiei deteriorate;
4. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol, cu utilizarea de solvent prietenos mediului, față de metodele utilizate în literatură ce utilizează solvenți agresivi și toxici.
5. Utilizarea unui dispozitiv de pulverizare continuă a suprafeței hârtiei deteriorate, ușor de utilizat, ieftin și fără tehnologii speciale.

**Revendicări:**

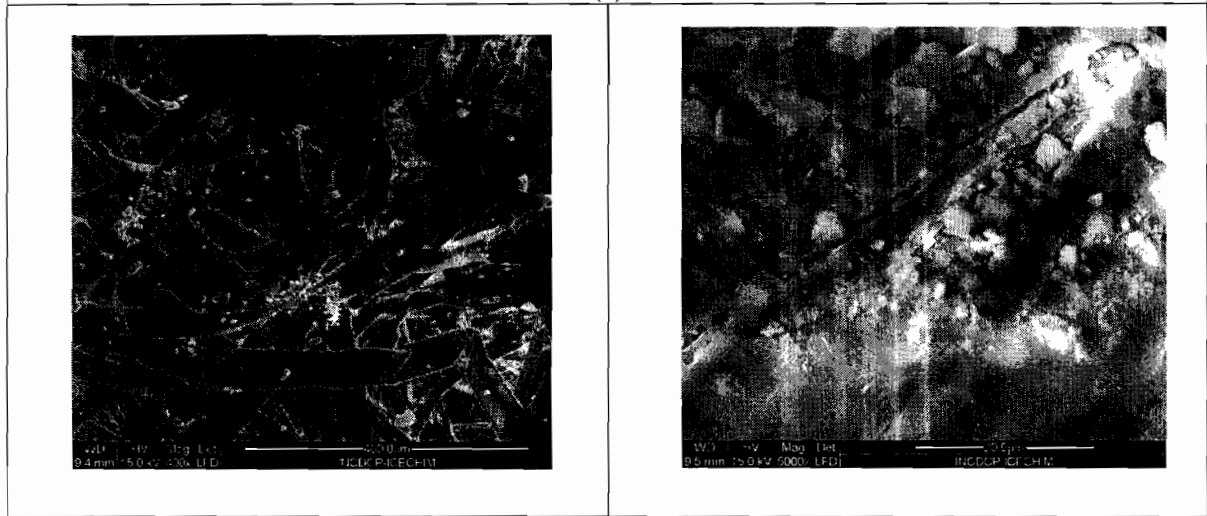
1. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  preparată în laborator și pulverizate în soluție 0,8% de izopropanol pe suprafața hârtiei deteriorate;
2. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol pentru tratarea chimică și restaurarea suprafața hârtiei deteriorate;
3. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol pentru dezinfectia biologică pentru ciupercile din clasele: *Aspergillus* și *Penicillium* de pe suprafața hârtiei deteriorate;
4. Utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  0,8% de izopropanol, cu utilizarea de solvent prietenos mediului, față de metodele utilizate în literatură ce utilizează solvenți agresivi și toxici.
5. Utilizarea unui dispozitiv de pulverizare continuă a suprafeței hârtiei deteriorate, ușor de utilizat, ieftin și fără tehnologii speciale.



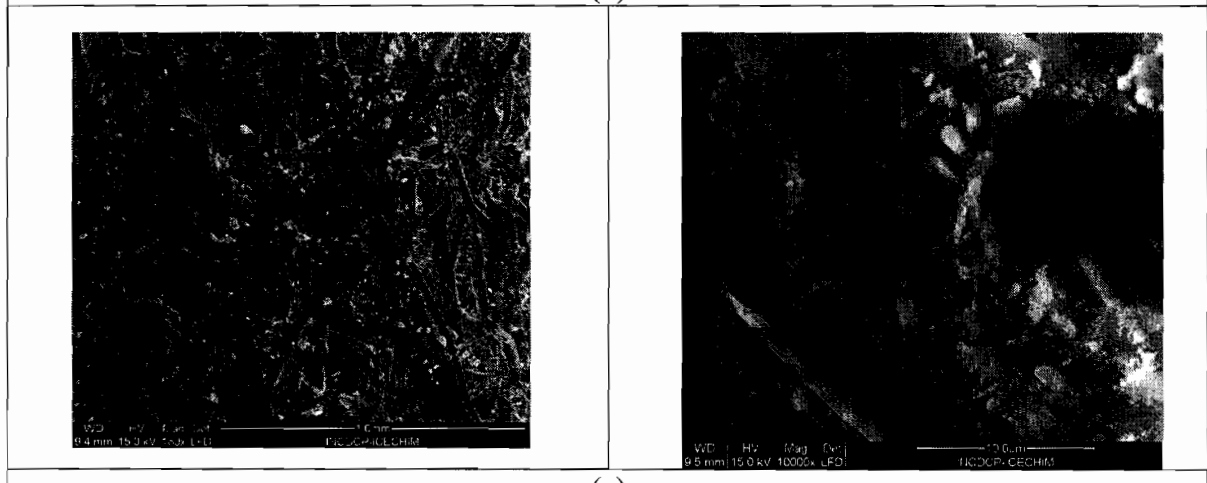
Figura 1



(a)



(b)



(c)

Figura 2

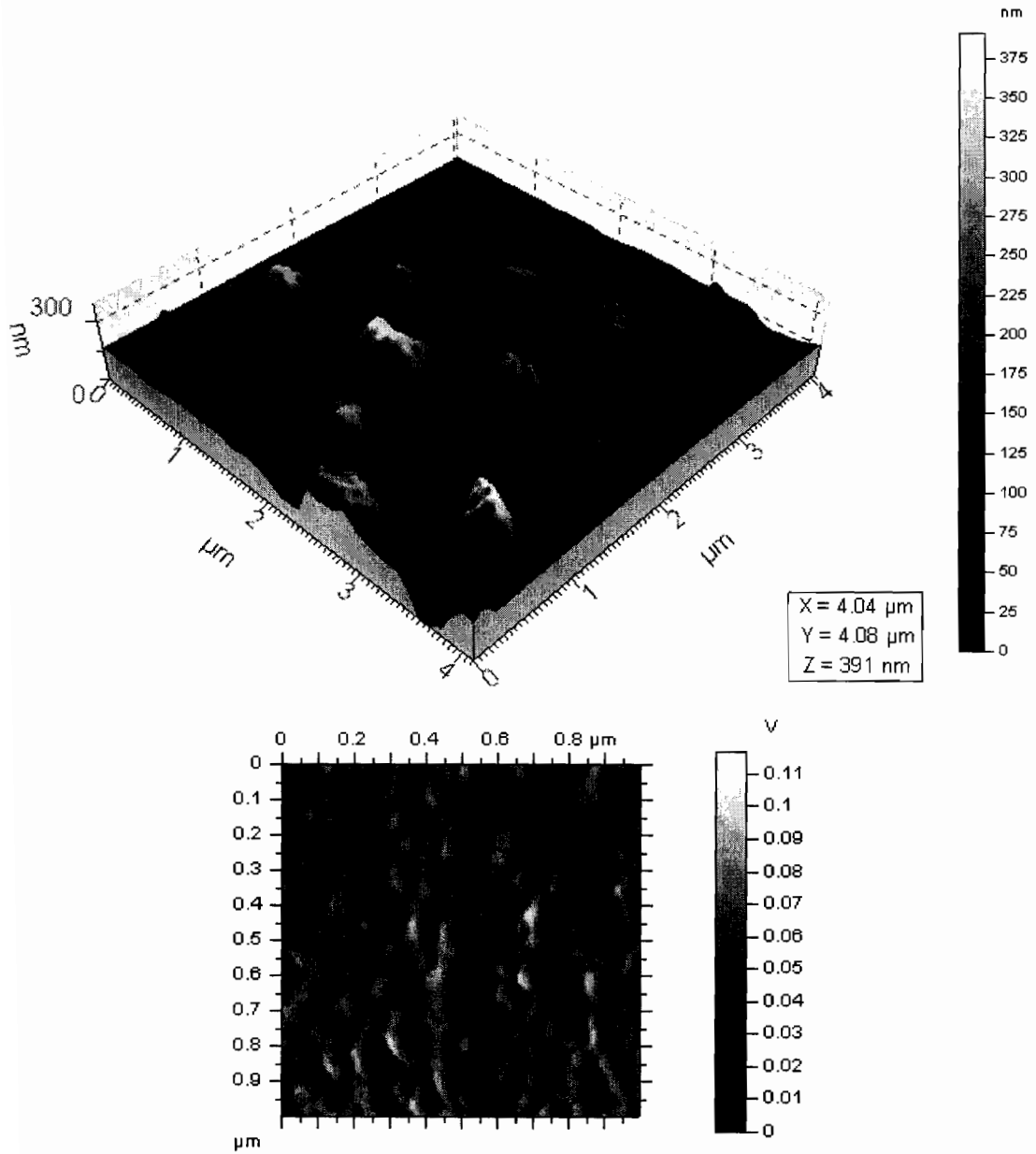


Figura 3

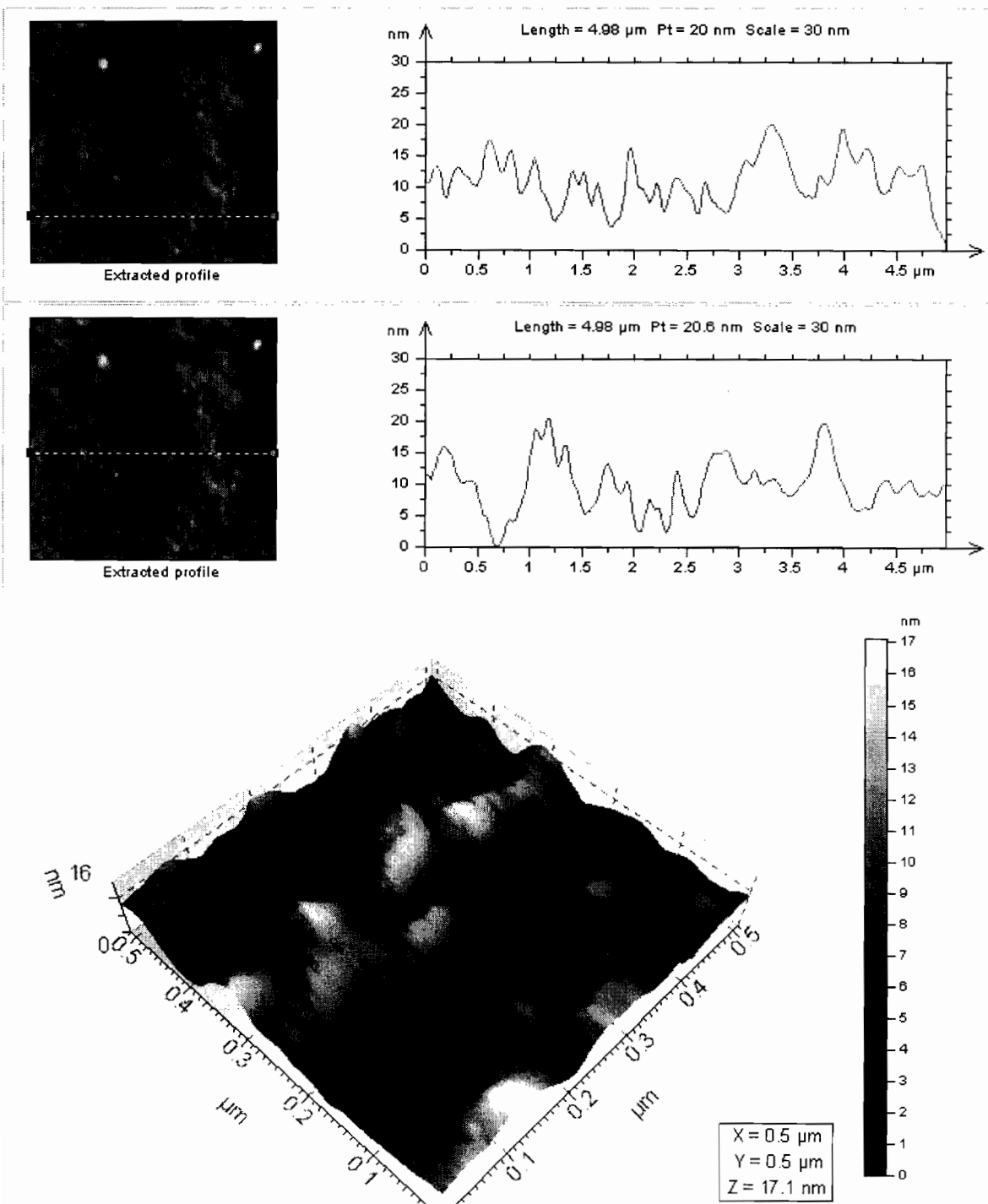


Figura 4

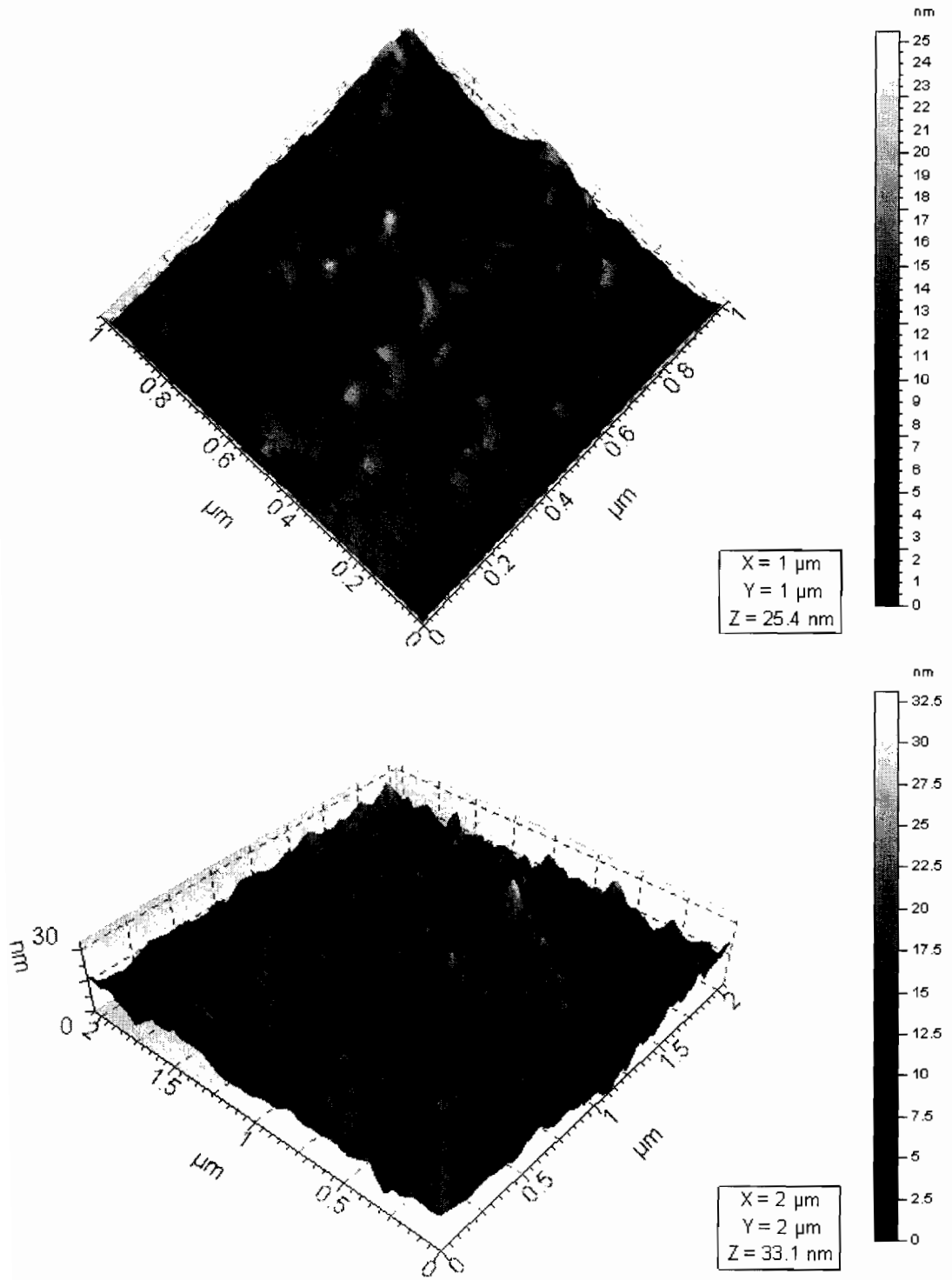


Figura 5

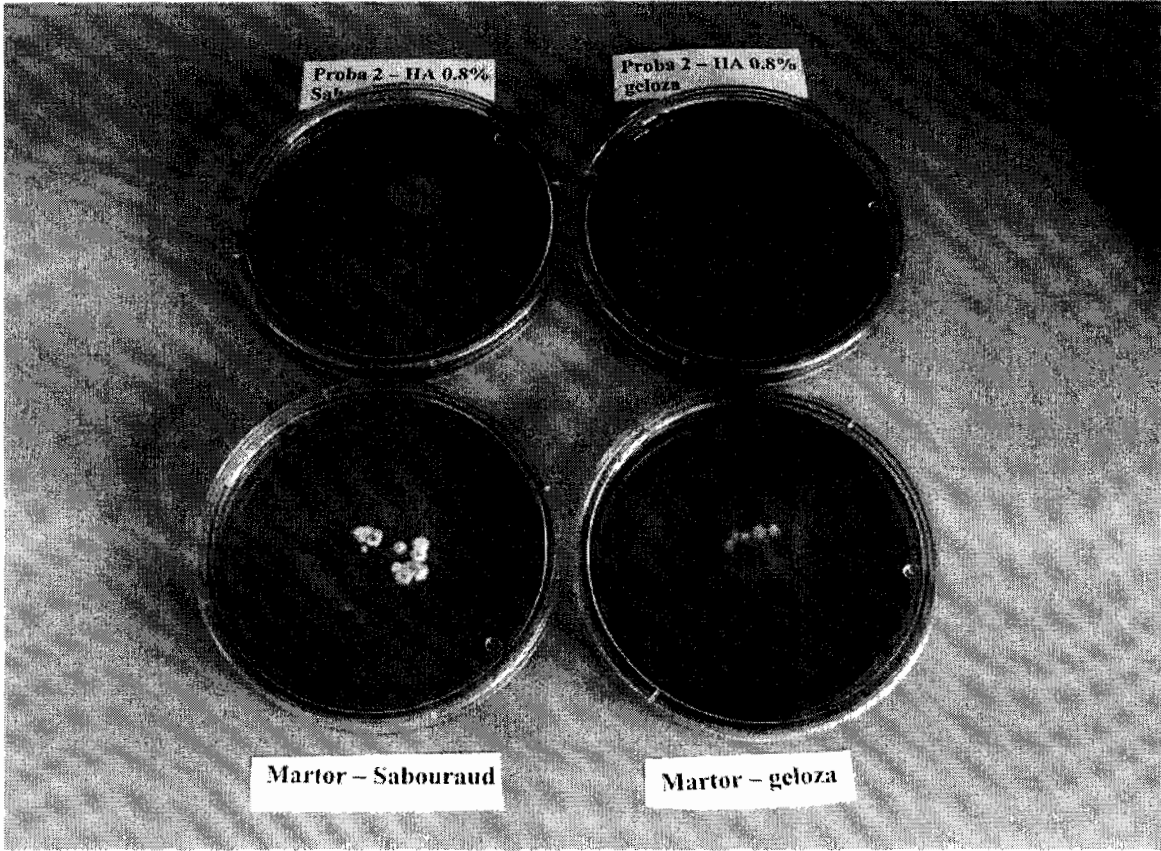


Figura 6



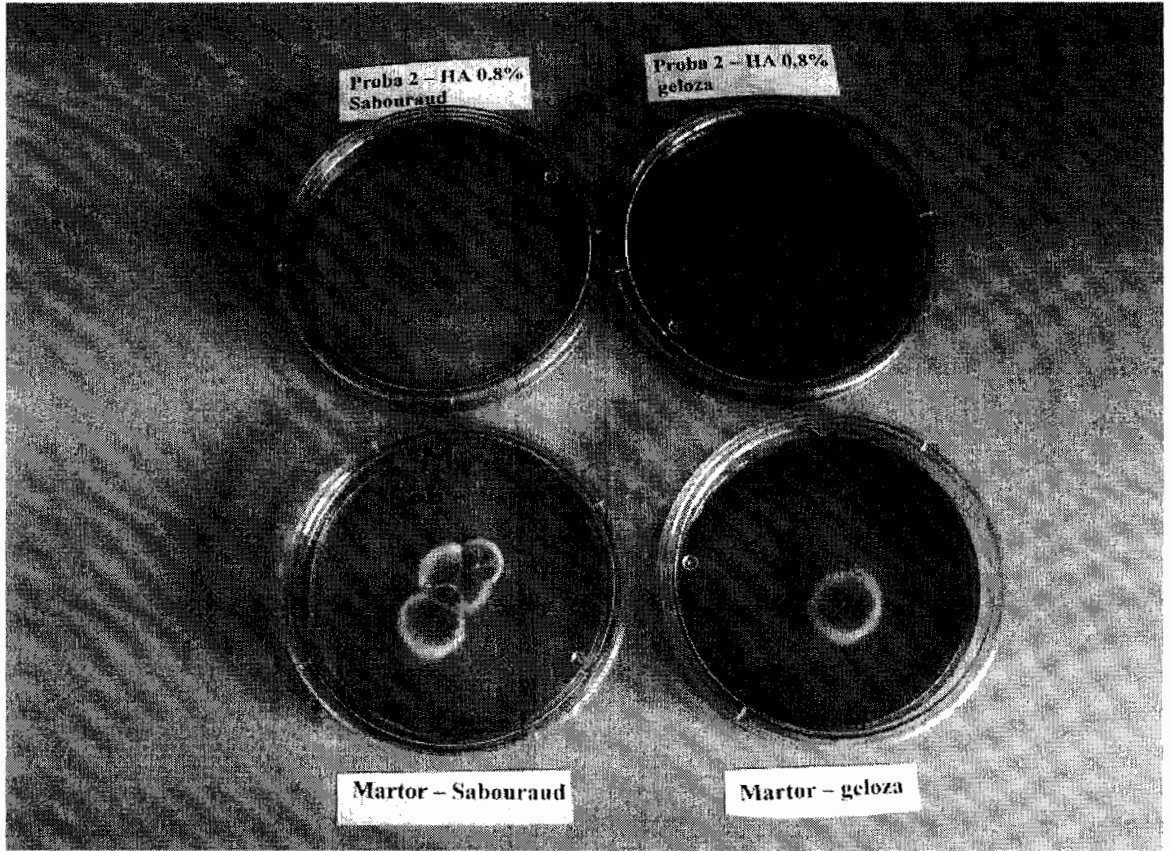


Figura 7

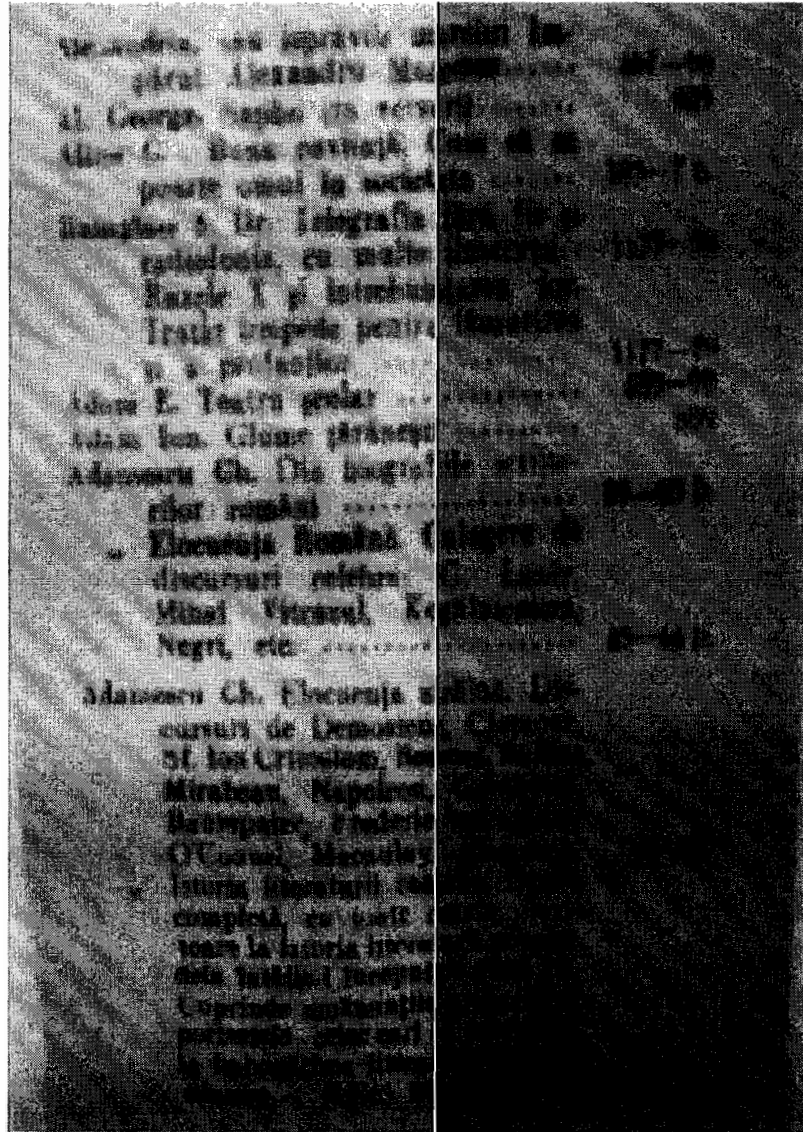


Figura 8