



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01405

(22) Data de depozit: 15.12.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(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 PENTRU DEZACIDIFICAREA HÂRTIEI,  
PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA ȘI PROCEDEU DE  
APLICARE

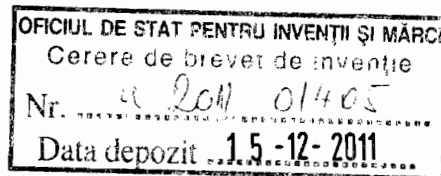
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pentru neutralizarea acidității hârtiei degradate, în scopul conservării și restaurării, și la un procedeu pentru obținerea și aplicarea acesteia. Compoziția conform invenției este alcătuită din hidroxiapatită și carboximetil celuloză în raport 50:50, exprimat în procente de masă, sub formă de soluție în 100 ml alcool izopropilic. Procedeu conform invenției constă în producerea unei suspensii din 0,2 g carboximetil celuloză în 100 ml de alcool izopropilic, obținerea de nanoparticule de hidroxiapatită,

și adăugarea, sub agitare energetică, a 0,2 g de nanoparticule la suspensia anterioară. Compoziția se aplică prin pulverizare pe suprafața hârtiei, care a fost desprăfuită, îndreptată și curățată, având ca efect modificarea pH-ului de la 4,5 la 7,2, după care hârtia este lăsată să se usuce timp de 24 h, la temperatura camerei.

Revendicări: 3  
Figuri: 5





## COMPOZIȚIE PENTRU DEZACIDIFICAREA HÂRTIEI, PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTEIA ȘI PROCEDEU DE APLICARE

### Domeniul invenției

Invenția prezentă se referă la o nouă compoziție chimică bazată pe o suspensie de nanoparticule de hidroxiapatită (HA) în carboximetil-celuloză (CMC), în soluție alcoolică (izopropanol), utilizată pentru dezacidificarea hârtiei, prin anihilarea acidității de la 4,5 la 7,2. Sunt prezentate prepararea compoziției, procedeul de obținere a acesteia, procedeul de aplicare a acestei compoziții.

### Stadiul cunoașterii

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 distruge la cea mai mică atingere. Hidroliza acidă a celulozei ce are loc pe parcursul îmbătrânirii, reprezintă circa 95% din procesul de deteriorare, și este considerat ca cea mai semnificativă cauză de deteriorare a materialelor celulozice. Atacul acid cauzează atacul aleatoriu asupra legăturilor hemiacetale între diferiți constituenți ai moleculelor de celuloză. Această reacție scurtează moleculele, și le slăbește în același timp, conducând la fragilizarea materialului celulozic.

Cele mai întâlnite tipuri de deteriorări întâlnite la hârtie sunt:

- Creșterea acidității (datorată fie agenților poluanți, fie cernelurilor utilizate la imprimare) cu micșorarea rezistenței mecanice până la apariția de perforații. Aceasta este însoțită de 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 difuzibili 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.

Procesele de eliminare a acidității hârtiei sunt cunoscute și ca dezacidificare a hârtiei. În pofida cercetărilor efectuate până în prezent, problema dezacidificării hârtiei este departe de a fi rezolvată integral. Unele metode de dezacidificare în masă au fost dezvoltate și îmbunătățite, dar cu toate acestea nu se poate afirma că vreuna din acestea satisface pe deplin criteriile de calitate recomandate în domeniu, cum ar fi preselectia materialului ce urmează a fi restaurat, pre-uscarea, durata tratamentului, efectul cernelurilor, culoarea, copertile, neutralizarea acidității hârtiei, pH-ul final, rezerva alcalină, riscurile la care este supus restauratorul și cititorul, impactul asupra mediului, costurile echipamentului și costul tratamentului.

Descoperirile în domeniu existente până în acest moment, sunt:

- 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 ridicat de inflamabilitate și toxicitate) existând pericolul aprinderii materialului (cartii) supuse tratamentului. În plus, materialul tratat se usucă greu și poate căpăta pe anumite porțiuni aspecte de brunificare.
- Brevetele AU2003215817 și WO03082742 intitulat: Proces de preparare a nano și micro-particulelor oxidilor și hidroxizilor metalelor tranziționale și din grupa a II-a, nano și micro-particulele astfel obținute și utilizarea lor în industriile ceramică, textile și de hârtie, în care sunt prezentate doar metodele de sinteză ale acestor

nanoparticule menționându-se potențiala lor aplicare în domeniile mai sus menționate;

- Brevetul US2005042380(A1), intitulat: Suspensie bazică, preparare și proces de deacidificare a hârtiei, în care sunt abordate suspensii bazice de tip  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sau amestecuri ale acestora, precum și hidroxizii acestora cu dimensiuni cuprinse între 10 nm și 500 nm și procedurile de dezacidificare ale hârtiei prin imersarea materialelor papetare în băi cu suspensii ale oxizilor și bazelor mai-sus menționate. Această metodă are ca efect secundar depolimerizarea celulozei, datorită condițiilor alcaline puternice.
- În lucrarea „Conservarea și restaurarea înscrisurilor și cărților”, autori: Carmen Crespo și Vicente Vinas, 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 distribuit neuniform 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, iar carbonații formați putând acoperi pigmentii utilizați la figuri sau desene pe hârtia respectivă, producând decolorarea acestora și îngreunând revigorarea culorii acestora.
- Lucrarea: Nanoparticulele de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : Sinteza 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  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  și influențele reactanților asupra calității acestui hidroxid, precum și utilizarea acestuia în

dezacidificarea unor probe de hârtie prin transformarea lui la suprafața hârtiei tratate în carbonatul corespunzător.

- Lucrarea „O nouă metodă de dezacidificare a hârtiei bazată pe hidroxid de calciu dispersat în medii ne-apoase”, 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, Baltimore (2002) prezintă utilizarea hidroxidului de calciu în suspensii alcoolice. Din nefericire, hidroxizii de calciu, magneziu și bariu în soluții apoase intens utilizați în ultimile decade, induc efecte secundare nedorite, din cauza condițiilor alcaline puternice ce provoacă depolimerizarea celulozei după aplicarea tratamentului. În plus, pentru probele de hârtie cu rezervor alcalin ce au suferit procesul de dezacidificare, CO<sub>2</sub> atmosferic ca acid slab, provoacă scăderea pH-ului soluțiilor utilizate pentru dezacidificare cu mai mult de 1,5 unități de pH. La aceasta contribuie și dizolvarea ușoară a carbonaților metalelor alcalino-pământoase prezente în sistem.
- În cartea "Tehnologii de preservare a cărților", Congresul SUA, Biroul de promovarea tehnologiilor, Washington, D.C, se prezintă câteva probleme și soluțiile la aceste probleme. Un proces suplimentar fiabil, de la Preservation Technologies, Inc., utilizează MgO cu particule cu dimensiuni între 0,2 și 0,9 microni, un surfactant și perfluoroheptan ca solvent.
- Metoda Wei T'o, conduce la rezultate de dezacidificare bune, dar nu are rezultate bune în ceea ce privește omogenitatea rezervei alcaline; datorită slabei solubilități a reactanților în metanol, aceștia produc efecte secundare asupra cernelurilor. Rezerva alcalină creată în hârtie în urma procesului este relativ slabă, astfel că după un timp scurt se impune repetarea dezacidificării.
- Brevetele US 5091111 și US 5208072, prezintă o compoziție pentru deacidificarea hârtiei ce conține 0,1 - 20% de carbonat de metil

magneziu într-un solvent organic ce nu atacă hârtia, dar impune măsuri speciale de utilizare datorită toxicității acestuia.

- Brevetul US 5770148, se referă la o metodă îmbunătățită de dezacidificare a cărților, hârtiei imprimate și a altor materiale imprimate ce conțin celuloză, prin tratarea acestora cu oxizi metalici bazici, hidroxizi sau săruri dispersate în hidrofluoreter, singur sau în combinație cu transportori perfluorinați, în prezență de surfactanți. Rezultatele sunt de asemenea greu de obținut și cu precauții speciale datorită mediilor dispersante.
- Brevetul US 6676856 prezintă îmbunătățiri ale compoziției și metodei de conservare a materialelor celulozice prin utilizarea soluțiilor carbonați metalici organici multi-valenți, alcooli C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> cu un grad de umiditate mai mic de 100 ppm, și 86-99 % solvent cu un grad de umiditate mai mic de 100 ppm.
- Brevetul RO126570 (A2) intitulat: Compoziție și procedeu de tratare, restaurare chimică și desinfecție biologică a suprafeței hârtiei istorice cu nanoparticule de hidroxiapatită (HA), prezintă prepararea și aplicarea unei suspensii de HA 0,8% în izopropanol pentru restaurarea chimică și desinfecția biologică (pentru ciupercile *Aspergillus* și *Penicillium*) a suprafeței hârtiei deteriorate.

### **Descrierea detaliată a invenției**

Pentru această invenție s-a utilizat hidroxiapatită (HA) sub formă de nanoparticule, preparată prin mojararea într-un vibrator a unei pulberi de hidroxiapatită, până ce aceasta a atins dimensiuni de circa 30 nm.

În scopul evitării scăderii rezervei alcaline a hârtiei supusă dezacidificării, HA sub formă de pulbere nanometrică a fost amestecată cu o soluție de carboximetil-celuloză (CMC) în alcool izopropilic în proporție de 50%:50% (procente de masă), iar suspensia obținută este aplicată pe suprafața hârtiei deteriorate de atacul acid.

Prin utilizarea carboximetil-celulozei (CMC) se urmărește supra-activarea suprafeței hidroxiapatitei (HA) prin intensificarea legăturilor de hidrogen și a legăturilor electrostatice între cele două componente, și netezirea suprafețelor de hârtie pe care este aplicată suspensia celor două componente. Pe de altă parte, grupele funcționale conțin perechi încărcate pozitiv de ioni de calciu și clustere de șase atomi de oxigen încărcăți negativ asociați cu tripleți de cristale fosfat, generând cristale columnare hexagonale cu un raport ideal Ca:P=1,67. Ionii Ca, P și grupele hidroxil sunt poziționate pe suprafața HA. La contactul cu CMC, are loc și o interacție electrostatică între ionii  $\text{Ca}^{2+}$  ai HA cu anionii carboxil din structura CMC, care nu este o interacție de schimb ionic clasică, fiind mult accentuată în mediu acid [Bernardi, G. *Chromatography of proteins on hydroxyapatite, Methods Enzymol* 22, 32-339 (1971)]. Aceasta înseamnă că în mediul acid al hârtiei degradate, cele două componente vor forma o pulbere compactă atât între ele cât și cu suportul papetar (hârtia).

În invenția noastră, cele două componente ale amestecului HA:CMC la contactul primar, interacționează numai prin legături slabe de hidrogen, această interacție fiind vizibilă în spectrul FTIR prin lărgirea benzilor grupării OH din domeniul ( $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ).

Depunerea pe hârtie cu aciditate ridicată (pH 4,5) favorizează și legarea electrostatică a celor două componente, întrucât în domeniul valorilor de pH acid, ionii  $\text{Ca}^{2+}$  poziționați predilect pe suprafața HA vin în contact cu ionii  $\text{COO}^{2-}$  de la suprafața CMC. Legătura electrostatică formată stabilizează cele două componente și neutralizează în acest fel pH-ul hârtiei pe care se pulverizează (vizibilă și prin banda  $1460\text{ cm}^{-1}$  din spectrul FTIR, atribuită perechii ionice -  $\text{COO}^{2-}\text{-Ca}^{2+}$ ). Din acest motiv,  $\text{CO}_2$  atmosferic nu mai are capacitatea de a reacționa cu niciuna din cele două componente, riscul de transformare al pH-ului hârtiei din domeniul bazic în acid fiind practic nul.

Noutatea și avantajele pe care le oferă invenția constau în:

- utilizarea de suspensii de nanoparticule de hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  suspendată în soluție alcoolică (alcool izopropilic) de carboximetil celuloză (CMC), 50%:50% (procente de masă), soluția fiind pulverizată pe suprafața hârtiei acide;
- Depunerea pe hârtie presupune legături de hidrogen între atomii H și grupele OH existente în structurile celor două componente, dar și legarea electrostatică a celor două componente, favorizată de mediul acid al hârtiei (pH 4,5), întrucât în domeniul valorilor de pH acid, ionii  $\text{Ca}^{2+}$  poziționați predilect pe suprafața HA vin în contact cu ionii  $\text{COO}^{2-}$  de la suprafața CMC, formând perechi ionice -  $\text{COO}^{2-} \text{Ca}^{2+}$ . Din acest motiv,  $\text{CO}_2$  atmosferic nu mai are capacitatea de a reacționa cu niciuna din cele două componente, riscul de transformare al pH-ului hârtiei din domeniul bazic în acid fiind practic nul.
- Alcoolul izopropilic are o toxicitate redusă, este volatil, are tensiune superficială redusă și este prietenos mediului.
- În comparație cu metodele existente până la acest moment și utilizate în prezent în multe depozite de cărți și biblioteci, compoziția hidroxiapatită: carboximetil-celuloză preparată de noi, are următoarele avantaje:
  - (1) nanoparticulele de HA și CMC nu sunt toxice, ele fiind recunoscute drept materiale biocompatibile;
  - (2) prezintă dezavantaje minore din punct de vedere al solventului utilizat (izopropanol) comparativ cu CFC utilizat în metoda Wei t'O;
  - (3) tratamentul cu nanoparticule al hârtiei nu este urmat de carbonatarea reactanților aplicați, și nu există riscul dispariției depozitului alcalin al hârtiei cu reapariția acidității hârtiei.



În continuare invenția este descrisă în legătură cu figurile 1- 5 care reprezintă:

figura 1, prezintă spectrele FTIR ale probelor de HA, CMC și HA-CMC (50% : 50%) cu evidențierea legăturilor de hidrogen (a) și evidențierea legăturii  $\text{COO}^{2-}$   $\text{Ca}^{2+}$  (b)

figura 2, prezintă microgramele obținute prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM) și microscopie de forță atomică (AFM) ale mostrelor de hârtie netratate (cadrane stânga a,b) precum și ale mostrelor de hârtie pulverizate cu HA:CMC 50 %– 50% (în izopropanol) (cadrane dreapta a,b);

figura 3, prezintă topologia AFM a hârtiei netratate;

figura 4, prezintă topologia AFM a hârtiei după tratamentul cu HA:CMC = 50% : 50% în izopropanol;

figura 5, prezintă aspectul vizual al unei mostre de hârtie acidă înainte (stânga) și după tratamentul cu HA:CMC = 50% : 50% în izopropanol (dreapta).

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

#### **Exemplul 1.**

Operațiile efectuate de tratare a porțiunilor îngălbenite, decolorate și fragilizate ale hârtiei:

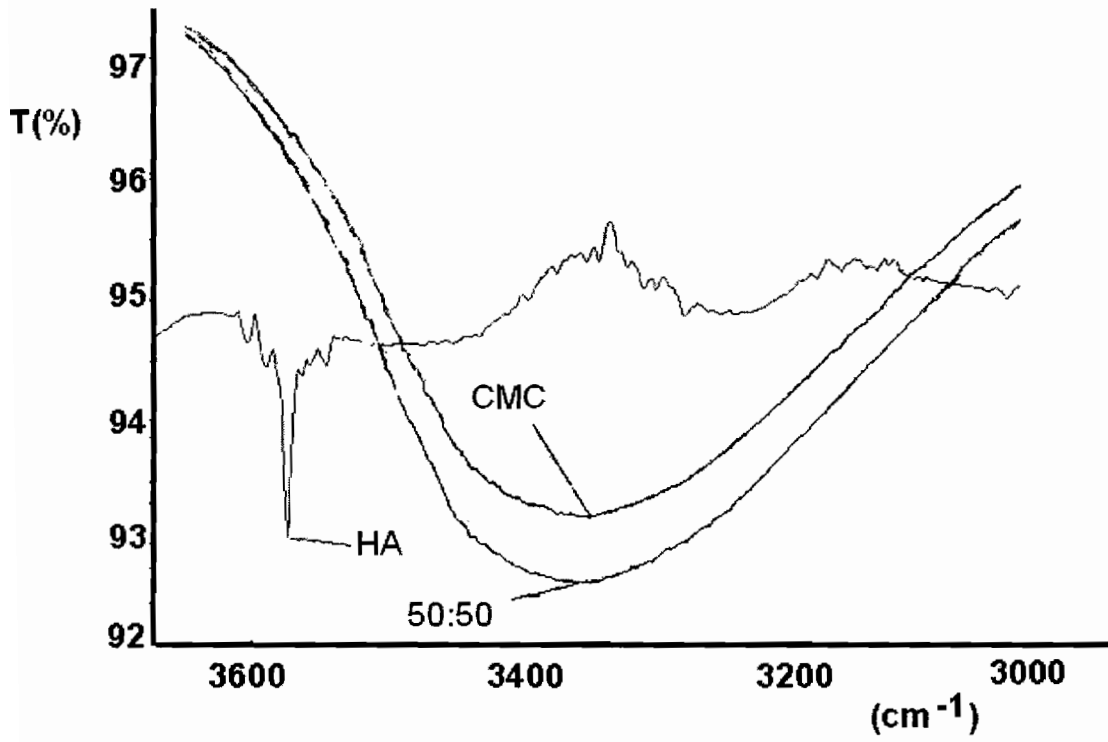
1. Desprăfuirea mecanică, operație efectuată care s-a realizat cu o pensulă moale, în nișă cu ventilație slabă;
2. Indreptarea prin mijloace mecanice a filelor supuse tratamentului cu o pensulă moale și cu un fălțuitor de os;
3. Curățarea mecanică uscată: cu praf de gumă și radieră;
4. Îndepărtarea depozitelor de ceară cu bisturiul;

5. 0,2 grame HA sub formă de pulbere nanometrică au fost amestecate cu 100 ml alcool izopropilic conținând 0,2 grame carboximetil-celuloză (CMC) 50%:50% (procente de masă), iar suspensia obținută este aplicată prin pulverizare pe suprafața hârtiei deteriorate. Pulverizarea suspensiei de HA:CMC prin mișcări rotative, în cercuri succesive de la stânga la dreapta și de sus în jos;
6. hârtia respectivă este lăsată să se usuce în atmosferă la temperatura camerei, astfel încât să se realizeze legături între nanoparticulele pulverizate și fibrele degradate de celuloză din constituția hârtiei, iar hârtia să capete consistență și rezistență. Uscarea filelor respective 24 ore pe rastel, la temperatura camerei.
7. În urma aplicării jetului uniform de HA-CMC în alcool izopropilic, și uscării, hârtia a fost supusă unor analize fizico-chimice precum: FTIR, microscopia electronică cu baleaj (SEM) și microscopia de forță atomică (AFM). S-a putut observa, pe de o parte, topologia nanoparticulelor de hidroxiapatită în suspensie de CMC, dimensiunea acestora, dar și omogenitatea stratului de hidroxiapatită:carboximetil celuloză pulverizat pe mostra de hârtie.
8. Eficiența compoziției prezentate în această invenție este determinată prin măsurători de pH. Pentru măsurarea pH-ului, s-au cântărit 0,5 grame de hârtie netipărită, s-au supus defibrilării prin ultrasonicare (timp de 15-20 minute) cu un ultrasonicator, în eprubete speciale închise etanș. După defibrilare, valoarea pH-ului a fost măsurată continuu până la o valoare constantă. Măsurătorile au fost efectuate în triplicat. Pentru determinarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru cu electrod de sticlă metrologizat. Dacă la contactul primar între compoziția pulverizată și hârtie, pH-ul a fost 4,5, după tratarea hârtiei, pH-ul acesteia a devenit 7,2. Acesta a fost stabil mai multe luni, fără a surveni vreo modificare vizuală a hârtiilor tratate.

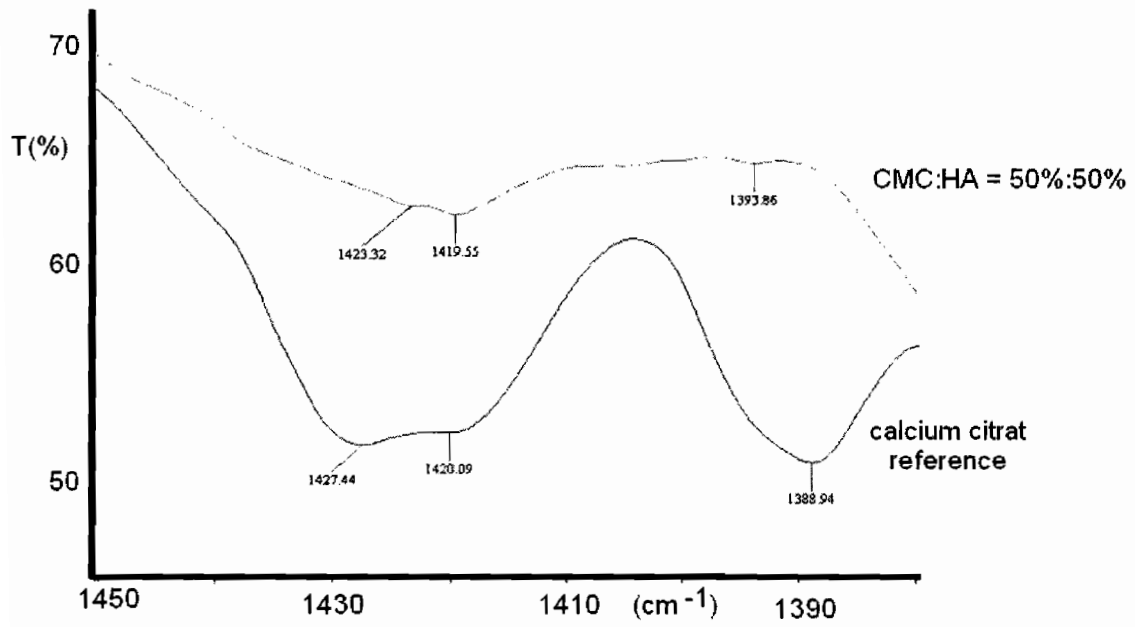
## COMPOZIȚIE PENTRU DEZACIDIFICAREA HÂRTIEI, PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTEIA ȘI PROCEDEU DE APLICARE

### - Revendicări -

1. Compoziția conform invenției caracterizată prin aceea că este alcătuită din: hidroxiapatită și carboximetil-celuloză (50% - 50%) (procente de masă) în 100 ml soluție în alcool izopropilic;
2. Procedeu de obținere a compoziției conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că este alcătuit în următoarele etape: producerea unei suspensii de carboximetil-celuloză în alcool izopropilic, producerea de nanoparticule de hidroxiapatită, combinarea componentelor obținute în următoarele proporții: 0,2 grame HA, 0,2 grame CMC, 100 ml alcool izopropilic prin agitarea energetică a acestora.
3. Procedeu de aplicare a compoziției conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că este alcătuit din următoarele etape: desprăfuire mecanică, îndreptare prin mijloace mecanice a filelor supuse tratamentului, curățarea mecanică uscată și îndepărtarea depozitelor de ceară, și aplicarea acestei compoziții prin pulverizare pe suprafața hârtiei deteriorate, pentru dezacidificarea hârtiei cu anihilarea acidității hârtiei de la 4,5 la 7,2, urmat de uscare timp de 24 ore la temperatura camerei.

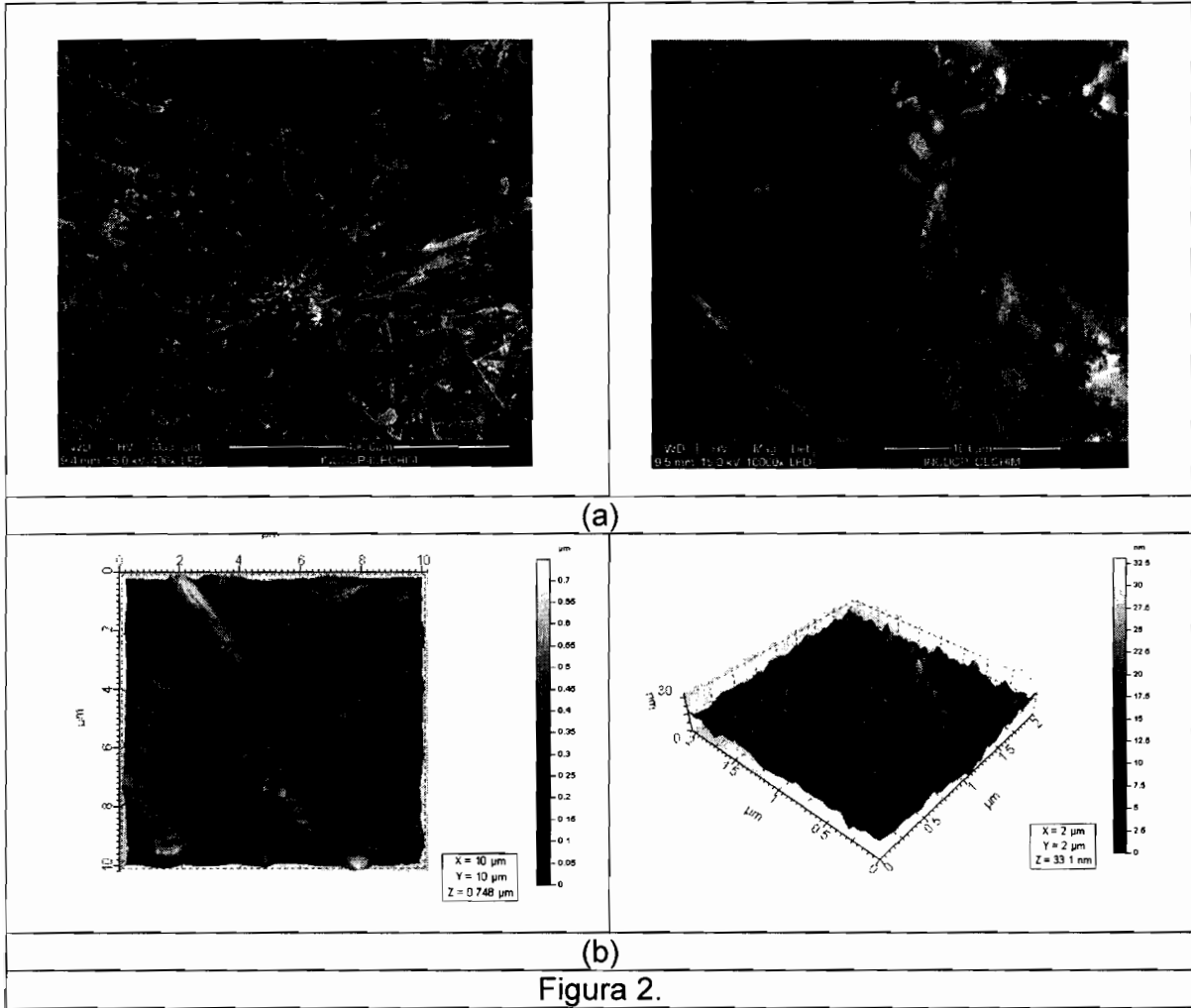


(a)



(b)

Figure 1.



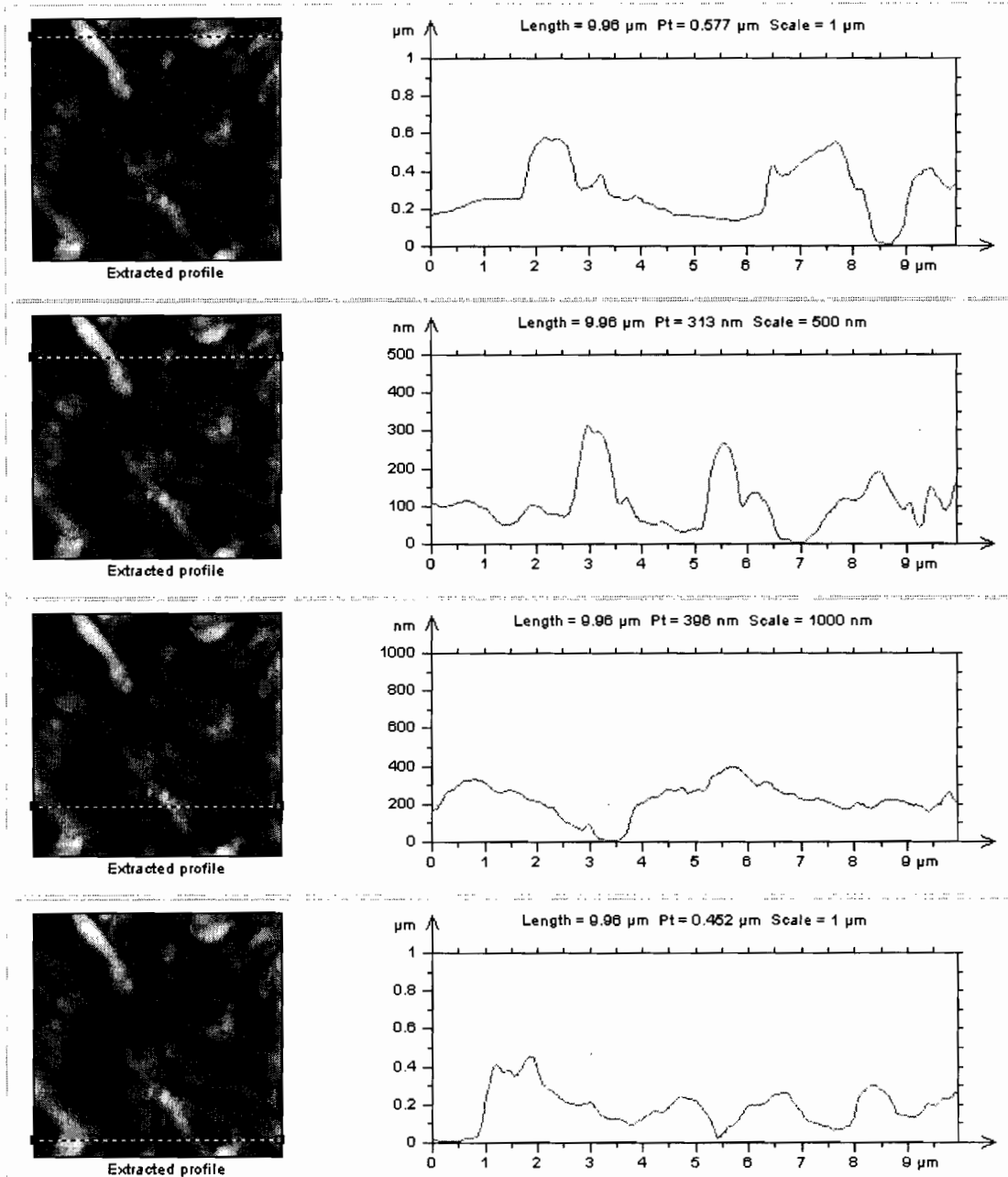


Figure 3.

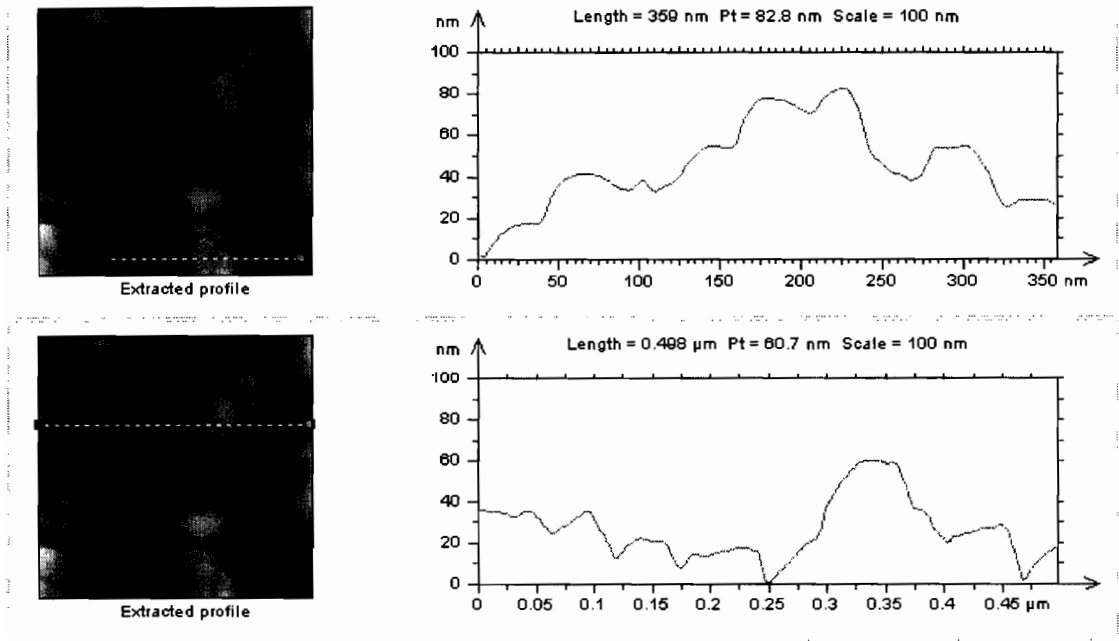


Figure 4.

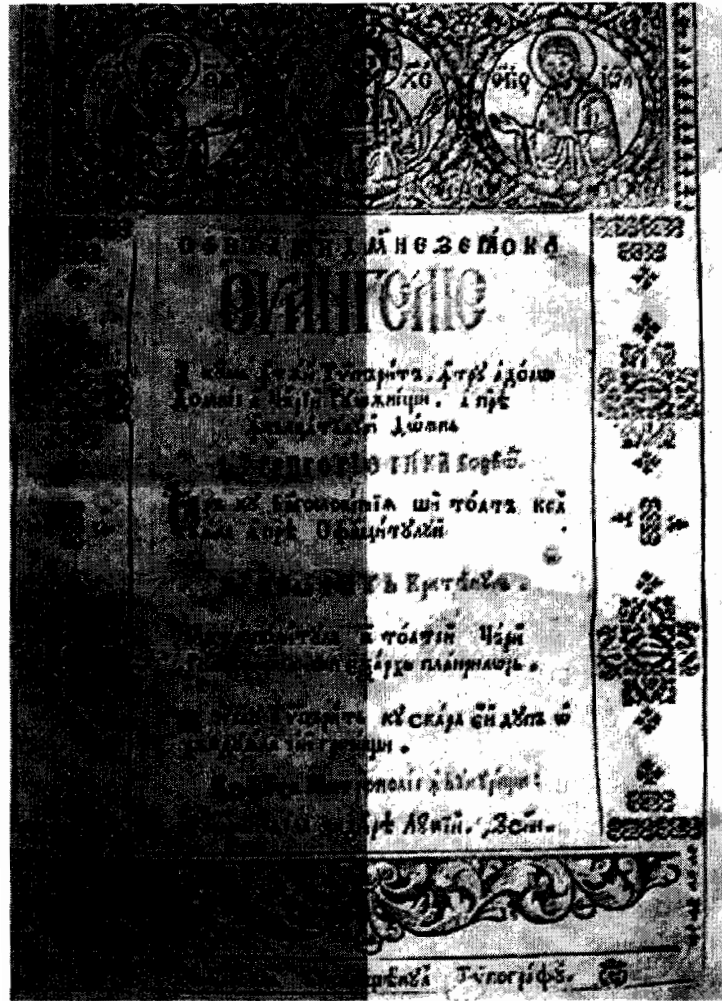


Figure 5.