



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00300

(22) Data de depozit: 29/05/2020

(41) Data publicării cererii:
30/12/2021 BOPI nr. 12/2021

(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, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU
OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6,
AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORESCU RAMONA MARINA,
CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A,
SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DAVID MĂDĂLINA ELENA,
ȘOS.BERCENI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4, BUCUREȘTI,
B, RO

(54) COMPOZIȚIE DE HIDROXIAPATITĂ CARBONATĂ
CO-SUBSTITUITĂ CU STRONȚIU ȘI ZINC PENTRU
CONSOLIDAREA OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc (SrZn-CHAp) și la un procedeu de utilizare a acesteia pentru consolidarea și recondiționarea obiectivelor de patrimoniu. Compoziția, conform invenției, este constituită în procente masice din 19,2...19,5% fosfat acid de amoniu, 5...5,1% bicarbonat de amoniu, 14,5...14,8% hidroxid de sodiu, 58...58,5% azotat de calciu, 1,2...1,4% azotat de stronțiu și 1,7...1,9% azotat de

zinc. Procedeu, conform invenției, constă în realizarea unei soluții apoase de compoziție SrZn-CHAp de concentrație 0,25 g/l și aplicarea prin pensulare sau pulverizare pe suprafața pregătită în prealabil, până la obținerea stratului de grosime dorită și uscarea suprafeței acoperite în aer liber.

Revendicări: 4
Figuri: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 22 030
Data depozit	29-05-2020

COMPOZIȚIE DE HIDROXIAPATITĂ CARBONATATĂ CO-SUBSTITUITĂ CU STRONȚIU ȘI ZINC PENTRU CONSOLIDAREA OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

Prezenta invenție se referă la o nouă compoziție de consolidare și recondiționare a obiectivelor de patrimoniu a decorațiunilor și zidăriei de fațadă sau de interior și reconstituirea aspectului inițial al celor aflate într-un stadiu avansat de deteriorare. Compoziția conține hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc (SrZn-CHAp) sub formă de pulbere, cu proprietăți fizico-chimice și mecanice îmbunătățite, care dispersată în apă se poate aplica prin pensulare, pulverizare la obiectivele de patrimoniu imobile sau mobile, la decorațiunile supuse recondiționării.

Stucaturile exterioare sunt montate pe diverse clădiri și pot fi aplicate pe o varietate de substraturi, cum ar fi zidărie sau decorațiuni de fațadă de tip stucaturi. Înainte de fixarea stucaturii pe o clădire se aplică o tencuială de bază, care în timp, suportă diverse procese de degradare datorate intemperiiilor vremii, a factorilor externi ca praf, fum etc. vizibile prin exfolierea straturilor de vopsea, a tencuiei, fisuri și chiar desprinderea stucaturii din locul unde a fost montată. Pentru restaurarea acestora se folosesc diverși consolidanți, precum ipsos, var și ciment, cimentul fiind total neindicat a fi utilizat din cauza efectelor de degradare ce apar în timp. Pentru conservarea suprafețelor unor monumente de patrimoniu aflate într-o anumită stare de degradare s-au propus a fi utilizate diverse produse organice și anorganice, în scopul îmbunătățirii proprietăților de rezistență și stopare a penetrării apei.

Dintre consolidanții anorganici se pot enumera:

- Carbonatul de calciu (CaCO_3), care însă prezintă o vulnerabilitate la atacul acizilor, în special a celor proveniți din apa de ploaie conducând la modificarea foarte ușoară a culorii naturale.
- Oxalatul de amoniu are o rezistență remarcabilă în medii acide, dar are o adâncime limitată de penetrare, aproximativ 1..2 mm, ionul amoniu prezent poate modifica pigmenții: verdigris, malachit etc., are o solubilitate mult mai mică decât calcita sau ghipsul, și este permeabil la apă (lichid + vapori),
- Silicatul de etil prezintă o întărire mecanică pentru o perioadă lungă, păstrează piatra tratată hidrofob timp de câteva luni, dar induce unele modificări ale sistemului porilor

și induce modificări ale aspectului cromatic; adesea aplicat în solvenți organici, de exemplu spirit alb, care poate fi toxic pentru om și mediul înconjurător.

- Fosfații prezintă vâscozitate scăzută, sunt capabili să pătrundă adânc în marmura rezistentă mai mult de 20 mm și calcar mai mult de 25 mm, contribuie la întărirea mecanică semnificativă pentru o perioadă scurtă de timp 24–48 h. Se constată că nu există o distribuție semnificativă a dimensiunii porozității modificată a porilor, induce modificări minore ale apei absorbite, rata de uscare și permeabilitatea la vapori de apă, durabilitatea ciclurilor de încălzire-răcire, cicluri de îngheț-dezgeț și cicluri de cristalizare a sării nu provoacă schimbări semnificative de culoare și niciun fel de compus toxic nu este înregistrat.
- Hidroxiapatita (HAp), este un compus pe bază de calciu, fosfor și oxigen ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ce conține calciu (39,9%) și fosfor (18,5%), care reproduce compoziția, rezistența și densitatea pietrelor.
- În comparație cu compușii menționați mai sus, hidroxiapatita carbonată (CHAp) pulbere a arătat o mai bună omogenitate și un efect de consolidare mai bun în ciuda solubilității sale mai mari 0,0092 g / l în comparație cu hidroxiapatita necarbonată HAp 0,0003 g / l.

Hidroxiapatita carbonată este mai adecvată pentru o suprafață de consolidare, în special pentru calcarele carbonatate, prin comparație cu toți ceilalți consolidanți anorganici. În comparație cu HAp, hidroxiapatita carbonată (CHAp) permite o creștere epitaxială peste matricea calcaroasă, ionii CO_3^{2-} înlocuiesc atât grupările OH cât și PO_4^{3-} . Proprietățile mecanice ale CHAp pot fi îmbunătățite mult prin doparea CHAp cu diferiți ioni metalici, de aceea se impune un nou produs care să prezinte o solubilitate mult mai mică decât calcitul sau gipsul, apărut în urma procesului de degradare, cu rezistență mecanică și în medii acide ridicată, stabilitate în timp și stabilitate la atacul sărurilor generate în urma poluării.

În brevetul **EP3508464**, Ceramic coatings with apatite carbonate that allow a tactile thermal sensation similar to wood and good resistance against wear, chemical attack and staining, se prezintă realizarea unui aditiv sau agregat care trebuie aplicat direct pe una sau mai multe componente ale unei acoperiri ceramice și care este constituită din particule de apatite carbonatate care sunt menținute ca agregate într-o matrice de silicoaluminat la temperaturi de ardere a acoperirilor ceramice, unde principala funcție a acestor agregate este de a asigura

proprietățile de acoperire ceramică selectate din grupul care cuprinde: efuzivitate scăzută, rezistență la uzură, rezistență la atacul chimic și rezistență la colorare. În alte aspecte, prezenta invenție cuprinde furnizarea unei acoperiri ceramice care încorporează respectivul aditiv și o metodă de furnizare a unei acoperiri ceramice cu proprietăți alese din grupul cuprinzând: efuzivitate scăzută, rezistență la uzură, rezistență la atacul chimic și rezistență la colorare. Invenția are dezavantajul ca nu folosește strontiu și zinc, ciapatita carbonată este agregată cu silicoaluminat.

În brevetul **RU2689789** Powder for forming membrane on tooth surface, containing sintered apatite, se prezintă o pulbere de film pentru sputtering pe suprafața dintelui pentru a forma un strat pe suprafața dintelui pentru a fi utilizat într-un dispozitiv de pulverizare pentru un dinte cu dimensiunea medie a particulelor de 0,5 până la 30 μm . Pulberea de film se obține prin calcinarea apatitului reprezentat prin formula $\text{Ca}_x\text{M}(\text{ZO})_y$, unde X corespunde valorii 0 - 10; M reprezintă un element selectat din grup: sodiu, litiu, magneziu, bariu, stronțiu, zinc, cadmiu, plumb, vanadiu, siliciu, germaniu, fier, arsenic, mangan, aluminiu, elemente de pământuri rare, cobalt, argint, crom, antimoniu, tungsten și molibden sau hidrogen; ZO reprezintă PO; Y este o grupare hidroxil, un element halogen sau o grupare carbonat, la temperatura de la 600 la 1350 °C cu expunere suplimentară la plasmă. De asemenea, se prezintă o metodă de producere a unei pulberi de film care se folosește într-un dispozitiv de pulverizare pentru pulverizarea dinților pe o suprafață a dintelui pentru a forma un strat pe suprafața dintelui cu o dimensiune medie a particulelor de 0,5 până la 30 μm , care implică recoacerea respectivului apatit, efectuat la temperatura de 600 până la 1350 °C, cu șlefuirea și sortarea ulterioară și expunerea ulterioară la plasmă. Pentru a produce pulberea, se poate folosi hidroxiapatita, care este componenta principală a dintelui, în special hidroxiapatita cu amestec de nuanță de culoare. Invenția are dezavantajul că folosește plasma și diverse metale.

În brevetul **US 7303823** se prezintă o metodă de prepară a unui lichid care conține apatit, ce conține atât un agent de acoperire anorganic, cât și 0,01% peste 5% în greutate pulbere de apatită modificată metalic. Apoi, lichidul care conține apatit este aplicat unui obiect. "Apatitul modificat metalic" menționat mai sus poate fi obținut prin înlocuirea parțială a unui element metalic din structura cristalină a unui apatit material cu un "element metalic fotocatalitic". Un element metalic este denumit "fotocatalitic" atunci când poate servi drept centru fotocatalitic într-un oxid. Apatitul material folosit pentru producerea apatitei modificate în metal conform prezentei

invenții poate fi exprimat în general prin formula empirică: A.sub.x (BO.s) .sub.zX.sub.s. În anumite aplicații, simbolul A poate fi înlocuit cu elemente metalice precum Ca, Co, Ni, Cu, Al, La, Cr și Mg, simbolul B cu P sau S și simbolul X cu o grupare hidroxil (- OH) sau halogen (F, Cl etc.. Invenția **US 7303823** folosește metale diferite de stronțiu și zinc .

Formulara din prezenta invenție se află sub formă de soluție apoasă sau dispersie a constituenților și acționează ca filler asupra distrugerilor, ca: pori, zgârieturi, linii, zone cu abraziune, etc. Invenția oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea hidroxiapatitei carbonatate și co-substituită cu stronțiu și zinc (SrZn-CHAp), ca un strat protector nou pentru suprafețele de față, tencuieli interioare sau exterioare, de protecție a stratului litic calcaros, cu scopul de a reduce degradarea acidă din rocă și de a consolida roca erodată fizic. Motivația pentru utilizarea SrZn-CHAp este viteza de dizolvare scăzută și compatibilitatea structurală cu calcitul, capacitatea sa de a proteja tencuiala, stratul litic și de a-i oferi rezistență mecanică și termică mult îmbunătățită.

Hidroxiapatita carbonatată reprezintă un material bun pentru utilizare în consolidarea tencuielilor, deoarece compoziția sa chimică și de fază este similar cu cel al componentei anorganice a multor pietre, iar co-substituația de metale, Sr și Zn, conduce la o creștere a rezistenței mecanice și compatibilității structurale cu suportul litic pe care se aplică.

Soluția problemei tehnice pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de hidroxiapatită carbonatată co-substituită cu stronțiu și zinc prin tehnica nanoemulsiei, în care s-au utilizat în mase procentuale raportate la masa totală: 19,20...19,5% fosfat acid de amoniu, 5...5,1% bicarbonat de amoniu, 14,5...14,80% hidroxid de sodiu NaOH, 58...58,5% azotat de calciu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,2...1,40% azotat de stronțiu, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și 1,7...1,9% azotat de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Această metodă implică adăugarea de precursori de Sr^{2+} și Zn^{2+} pentru a înlocui parțial ionii Ca^{2+} în structura apatitei. SrZn-CHAp a fost sintetizată prin amestecarea soluțiilor apoase de fosfat acid de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și bicarbonat de amoniu NH_4HCO_3 , sub agitare magnetică. pH-ul soluției apoase a fost ulterior ajustat la pH 11 folosind hidroxid de sodiu (NaOH) 1M. Apoi s-au adăugat concomitent o soluție de azotat de calciu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în acetonă și o soluție apoasă de azotat de stronțiu $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ și soluție apoasă de azotat de zinc, Zn

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reacția a fost realizată la temperatura camerei și sub agitare la 500 rpm. Precipitatul alb obținut a fost filtrat în vid folosind o pâlnie Buchner șisălat de 3 ori cu apă distilată. Produsul de reacție a fost uscat prin congelare la o temperatură cuprins între $-18 \dots -21$ °C, timp de 14-20 ore și a fost suspus calcinării la 900 ° C timp de 4 ore rezultând hidroxiapatita carbonată co-substituită cu Sr și Zn. Randamentul pentru obținerea hidroxiapatitei carbonatate co-substituită cu stronțiu și zinc este de 58,82%.

Procedeul conform invenției noastre înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că materialul hidroxiapatita carbonată co-substituită cu Sr și Zn (SrZn-CHAp) este conceput pentru a păstra proprietățile structurale și caracteristice ale apatitei minerale, pentru îmbunătățirea compatibilității acestui material utilizat drept consolidant. Conform acestei invenții, compusul SrZn-CHAp este stabil în timp, stabil termic, păstrează aspectul și culoarea.

Utilizarea la consolidarea și recondiționarea obiectivelor de patrimoniu a decorațiunilor și zidăriei de fațadă sau de interior și reconstituirea aspectului inițial al celor aflate într-un stadiu avansat de deteriorare pulberea astfel obținută a fost amestecată cu apă pentru realizarea unei soluții apoase de 0,25 g/l de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc . Soluția astfel obținută se aplică prin pensulare sau șpreiere pe suprafața obiectivului care în prealabil a fost curățată, desprafuită, ștersă și aplicat un strat de tencuială care între timp a fost uscat. După aplicarea stratului de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc suprafața se lasă la uscat în aer liber.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Nanomaterialul are o porozitate uniformă (diametru pori cca. 4-4,8 nm), foarte bun în consolidarea și protecția zidăriei.
- Conform acestei invenții, materialul SrZn-CHAp este stabil în timp, stabil termic, pe întreaga perioadă de lucru neînregistrându-se nici o modificare a aspectului, culorii, sau clarității dispersiei
- Procedeul de preparare prin nanoemulsie a unui nanomaterial cristalin de tip SrZn-CHAp este ușor de realizat.
- Procedeul nu presupune reactanți chimici toxici și condiții de reacție extreme.
- Spre deosebire de alte metode de sinteză ale derivatilor de hidroxiapatita, obținerea hidroxiapatitei carbonatate prin tehnica nanoemulsiei, prezintă o serie de avantaje:

costuri relativ reduse; simplitate în realizare; temperatură de reacție redusă; reactivi ușor solubili în apă, al căror pH poate fi ajustat pentru a menține bazicitatea mediului de reacție.

- Se aplică ușor pe suprafețe prin pensulare mecanică sau șpreiere

Exemplul de realizare

Într-un pahar Berzelius se introduc soluțiile de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 6,6 g în 50 cm^3 apă distilată, și NH_4HCO_3 1,975 g în 50 cm^3 apă distilată, se pune paharul pe plita cu agitare magnetică la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 5 minute rezultând o reacție efervescentă la care pH-ul inițial al mediului de reacție este 6, și se crește la valoarea de 11 prin adăugarea sub agitare a soluției de NaOH 1 M (5 g NaOH în 200 cm^3 apă distilată), după care se introduc concomitent următoarele soluții: 19,756 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în 50 cm^3 acetonă, 0,4444 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în 50 cm^3 apă distilată și 0,6247 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 50 cm^3 apă distilată. Se observă că reacția este instantanee și se formează un precipitat cu aspect lăptos, care se filtrează cu pâlnia Buchner la trompa de vid. Precipitatul se spală cu apă distilată, operație care se repetă de trei ori, și se filtrează din nou, în final se obține o „turtă” de substanță solidă. Turta astfel obținută se introduce în creuzete și se pune la congelator la temperatura de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ și se lasă peste noapte. A doua zi se introduce în cuptor electric pentru tratamentul termic și se calcinează timp de 4 ore, la temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Materialul rezultat a fost mărunțit într-un mojar cu pistil și s-a obținut 20 g de pulbere de SrZn-CHAp de culoare albă, cu dimensiuni de particulă cuprinse în domeniul 30-70 nm. Pentru utilizarea la consolidarea și recondiționarea obiectivelor de patrimoniu a decorațiilor și zidăriei de fațadă sau de interior și reconstituirea aspectului inițial al celor aflate într-un stadiu avansat de deteriorare pulberea astfel obținută a fost amestecată cu apă pentru realizarea unei soluții apoase de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc. Soluția astfel obținută se aplică prin pensulare sau șpreiere pe suprafața obiectivului care în prealabil a fost curățată, desprafuită, ștersă și aplicat un strat de tencuială care între timp a fost uscat.

După tratamentul termic, hidroxiapatita carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc SrZn-CHAp a fost caracterizată din punct de vedere al compoziției de fază, prin difracție de raze X, prin difuzia împrăștiată a luminii pentru distribuția dimensională, precum și al microstructurii prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). Microscopia electronică a pus în evidență

omogenitatea și uniformitatea particulelor rezultate din sinteza, cu dimensiuni de particulă cuprinse în domeniul 30-70 nm, Figura 1, în comparație cu hidroxiapatita carbonatată nesubstituită, care prezintă aglomerări cristaline, Figura 2. S-a efectuat și un studiu de compoziție pentru măsurarea raportului Ca/P, rezultatul acestui studiu 41,72% gr. P și 67,28% gr. Ca indicând o hidroxiapatită stoechiometrică în calciu.

COMPOZIȚIE DE HIDROXIAPATITĂ CARBONATATĂ CO-SUBSTITUITĂ CU STRONȚIU ȘI ZINC PENTRU CONSOLIDAREA OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

Revendicări

1 Compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc pentru consolidarea obiectivelor de patrimoniu caracterizată prin aceea că este constituită în mase procentuale, din 19,20...19,5% fosfat acid de amoniu, 5...5,1% bicarbonat de amoniu, 14,5...14,80% hidroxid de sodiu, 58...58,5% azotat de calciu, 1,2...1,40% azotat de stronțiu, 1,7...1,9% azotat de zinc.

2 Procedeu de obținere a hidroxiapatitei carbonatate co-substituite cu stronțiu și zinc, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că după amestecarea prin agitare magnetică la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 5 minute a soluțiilor apoase de 19,20...19,5% fosfat acid de amoniu, 5...5,1% bicarbonat acid de amoniu și reglarea pH-ului la 11 prin adăugarea sub agitare a soluției de NaOH 1 M, se toarnă simultan soluția 58...58,5% de azotat de calciu în acetonă, soluția apoasă de 1,2...1,40% azotat de stronțiu și soluția apoasă de 1,7...1,9% azotat de zinc pentru formarea precipitatului cu aspect lăptos care se filtrează la trompa de vid, precipitatul rezultat se spală cu apă distilată, operație care se repetă de trei ori, și se filtrează din nou, apoi se introduce în creuzete și se pune la congelator la temperatura de -18 °C și se menține timp de 16 ore urmat de tratament termic de calcinare timp de 4 ore, la temperatura de 900 °C, și apoi se mărunțește la final se obține pulberea de SrZn-CHAp de culoare albă.

3. Compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că dimensiunea porilor este 30-70 nm.

4 Precedeu de utilizare a compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că se realizează o soluție apoasă de compoziție de hidroxiapatită carbonată co-substituită cu stronțiu și zinc de 0,25g/l care se aplică prin pensulare sau șpreiere pe suprafața pregătită în prealabil prin curățare, desprăfuire, ștersă, tencuită și uscată, realizându-se stratul de grosime dorit care se lasă la uscat în aer liber .

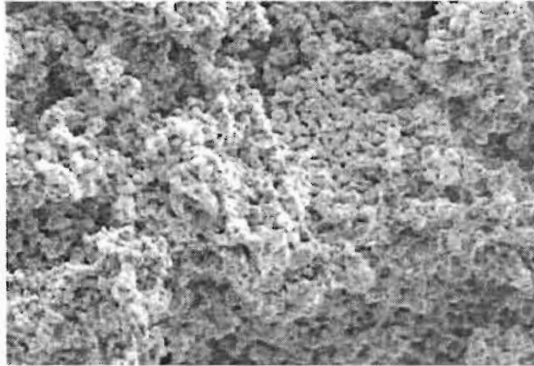


Figura 1. Imagine SEM la SrZn-CHAp

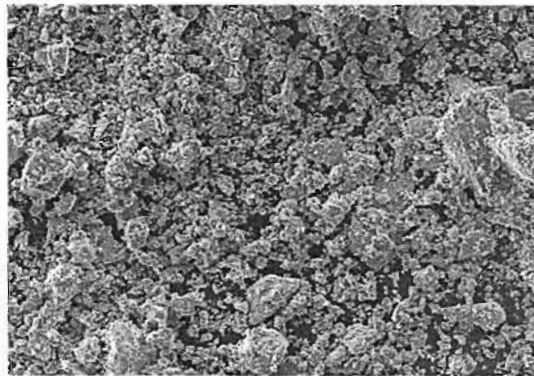


Figura 2. Imagine SEM la CHAp