



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00743

(22) Data de depozit: 06/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(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;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DAVID MĂDĂLINA ELENA,
ȘOS.BERCENI, NR.100, BL.CORP A, ET.6,
AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) HIDROXIAPATITĂ CARBONATĂ TRIPLU SUBSTITUITĂ
CU MAGNEZIU, STRONȚIU ȘI ZINC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții pe bază de hidroxiapatită carbonată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc (Mg-Sr-Zn-CHAp) utilizată pentru consolidarea și protecția suprafețelor artefactelor sau clădirilor de patrimoniu. Procedeu, conform invenției, constă în reacția de sinteză la temperatura camerei a hidroxiapatitei din soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 , la un raport masic de 3...3,5/1,2...1, prin intermediul precursorilor de ioni, realizați din soluții de azotați de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ în

acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, cu reglare pH la 11, pentru tripla substituție a ionilor de Ca, rezultând o pulbere de culoare albă de Mg-Sr-Zn-CHAp, având dimensiunea particulelor de 20...70 nm, care se aplică sub formă de soluție pe fiecare substrat supus tratamentului de consolidare și restaurare.

Revendicări: 4
Figuri: 3



HIDROXIAPATITĂ CARBONATATĂ

TRIPLU SUBSTITUITĂ CU MAGNEZIU, STRONȚIU ȘI ZINC

Invenția se referă la o compoziție pe bază de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc, notată Mg-Sr-Zn-CHAp, care prezintă proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, de exemplu creștere rezistența la compresiune, reducere absorbția apei, menține aspectul culorii suprafeței, aplicabilă pe suprafețele artefactelor sau suprafețele clădirilor de patrimoniu.

Compoziția de Mg-Sr-Zn-CHAp poate fi dispersată în apă distilată și aplicată prin două metode: pensulare și șpreiere/pulverizare pe bunurilor culturale aparținând patrimoniului cultural, rezultând suprafețe consolidate cu o absorbție a apei mai mică și proprietăți mecanice mai ridicate.

Produsele organice, ca de exemplu rășinile acrilice, în general, nu au compatibilitate cu substratul și durabilitatea în timp ce tratamentele anorganice de exemplu cu: calcar, silicați și oxalat de amoniu, prezintă o eficacitate limitată asupra pietrelor carbonatate.

În lucrările Sassoni, E., S. Naidu, and G.W. Scherer, *The use of hydroxyapatite as a new inorganic consolidant for damaged carbonate stones*. Journal of Cultural Heritage, 2011. **12**(4): p. 346-355, Sassoni, E., et al., *Consolidation of calcareous and siliceous sandstones by hydroxyapatite: comparison with a TEOS-based consolidant*. Journal of Cultural Heritage, 2013. **14** (3): p. e103-e108, și Sassoni, E. and E. Franzoni, *Evaluation of hydroxyapatite effects in marble consolidation and behaviour towards thermal weathering* și *Proceedings of Built Heritage—Monitoring Conservation Management, Milan, Italy, 2013: p. 1287-9* se evidențiază faptul că hidroxiapatita și fosfații de calciu au fost inițial propuși ca o nouă clasă de materiale pentru consolidarea și protecția pietrelor carbonatate din marmură, calcar și ulterior această clasă a fost studiată pentru conservarea substraturilor suplimentare, incluzând gresie, pietre sulfatate, beton, picturi murale și hârtie conform lucrare Ion, R.-M., et al., *Surface investigations of old book paper treated with hydroxyapatite nanoparticles*. Applied Surface Science, 2013. **285**: p. 27-32.

În brevetul **US2020215513A1**, CARBONATE APATITE WITH HIGH CARBONATE CONTENT, se prezintă o invenție care se referă la o apatită carbonatată cu un conținut ridicat de grupări carbonat, care poate fi utilizată în mod adecvat ca adsorbant de metal sau altele asemenea, și utilizări ale acestuia. Apatita carbonatată conform acestei invenții conține cel puțin unul dintre elementele chimice: cupru (Cu), zinc (Zn), stronțiu (Sr), magneziu (Mg),

potasiu (K), fier (Fe) și sodiu (N / A). Invenția prezintă o metodă de adsorbție de către apatita carbonatată a unui metal selectat din grupul constând din cadmiu, stronțiu, cobalt, cupru, plumb, mangan, nichel, magneziu, mercur, arsen, aluminiu, staniu, beriliu și uraniu. Invenția nu conține hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc, ci aceasta poate conține un singur element.

Brevetul **JP2015048266A**, MAGNESIUM-SUBSTITUTED APATITE AND METHOD OF PRODUCING FINE PARTICLE OF THE SAME, prezintă o metodă de producere a unei apatite substituie cu magneziu care are o puritate ridicată și conține ion de magneziu cu o compoziție uniformă în cristale de apatită; și o metodă de producere a unei particule fine dintr-o apatită substituită cu magneziu adecvată pentru aplicații de acoperire. Invenția nu prezintă o hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc.

Alegerea HAp ca potențial material care asigură protecția și consolidarea pietrelor carbonatate se bazează pe solubilitatea sa scăzută și viteza lentă de dizolvare. În plus, HAp are o structură de cristal și parametri de rețea similari cu calcitul, care diferă cu numai 5%, indicând faptul că poate fi puternic lipită de substraturile calcaroase, depășind astfel unul din dezavantajele de bază ale consolidanților comerciali, adică o legătură insuficientă cu substraturile calcaroase conform articolele: Sassoni, E., G. Graziani, and E. Franzoni, *An innovative phosphate-based consolidant for limestone. Part 1: Effectiveness and compatibility in comparison with ethyl silicate. Construction and Building Materials*, 2016. **102**: p. 918-930, și Sassoni, E. and E. Franzoni, *Consolidation of Carrara marble by hydroxyapatite and behaviour after thermal ageing*, in *Built Heritage: Monitoring Conservation Management*. 2015, Springer. p. 379-389.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în tratarea cu Mg-Sr-Zn-CHAp a unor suprafețe ale artefactelor, sau imobilelor de patrimoniu în scopul consolidării, restaurării acestora, cu îmbunătățirea proprietăților fizico – chimice îmbunătățite și respectarea aspectului inițial al acestor suprafețe.

Soluția acestei probleme constă în realizarea unor compozite pe bază de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc, ionii de Ca^{2+} fiind substituiți de ionii de Mg^{2+} , Sr^{2+} și Zn^{2+} , hidroxiapatita este sintetizată din soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 la un raport masic 3...3,5/1,2..1 prin intermediul precursorilor de ioni, realizați din soluții de azotați de: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, cu reglare pH la 11 prin

adăugare de NaOH 1M, se realizează tripla substituție a ionilor de Ca, Pentru sinteza hidroxiapatitei carbonatate triplu substituțită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc s-a optat pentru ruta nanoemulsiei, deoarece este cea mai eficientă tehnică de producere a nanoparticulelor de hidroxiapatită carbonată cu dimensiuni și morfologii controlate, fără a utiliza un agent tensioactiv și care permite manipularea structurii la nivel molecular deoarece nanoemulsiile sunt stabile din punct de vedere cinetic, datorită dimensiunilor mici ale picăturilor. Cantitatea de săruri folosite în procentele masice raportate la masa totală a acestora este 66,5...66,72 % : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,44...1,5% , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,18...1,2% $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 1,68...1,69% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ restul este $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 .

Această metodă implică adăugarea de precursori Mg^{2+} , Sr^{2+} și Zn^{2+} pentru a înlocui parțial ionii Ca^{2+} în structura apatitei. Pentru aceasta se folosesc soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 la un raport masic 3...3,5/1,2..1, în apă distilată supuse agitării magnetice la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 5...10 minute. Reacția este efervescentă și pH-ul inițial al mediului de reacție este 6, pentru obținerea unui pH 11 se adaugă sub agitare soluția de NaOH 1 M în apă distilată, pH 11 este pH-ul la care hidroxiapatita este stabilă, urmat de introducerea concomitentă a unor soluții de azotați de: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, în volume egale de solvenți, reacția se desfășoară instantaneu și se formează un precipitat cu aspect lăptos, care se filtrează cu pâlnia Buchner la trompa de vid rezultând un precipitat care se spală cu apă distilată și se filtrează din nou, iar în final se obține o „turtă” de substanță solidă care se introduce în creuzet, se pune la congelator la o temperatură de $-18\text{ }^\circ\text{C}$ și se menține timp de 10 ...15 h, urmat de un tratament termic în cuptor electric pentru calcinare timp de 4 ore, la temperatura de $880\text{...}900\text{ }^\circ\text{C}$, produsul calcinat se mojarază rezultând o pulbere de culoare albă de Mg-Sr-Zn-CHAp având dimensiunea particulelor de 20...70 nm. Aceste particule se pot aplica prin pensulare -P, sau prin șpreiere- S pe suprafața curățată, desprăfuită cu o pensulă moale, se completează golurile, fisurile, crevasele și se aplică soluțiile de hidroxiapatită carbonată Mg-Sr-Zn-CHAp dispersate în concentrație 0,1...0,5 g/L în apă distilată, de 3 ori pe fiecare față a substratului supus tratamentului de consolidare și restaurare.

Avantajele invenției constau în:

- reacția de sinteză are loc la temperatura camerei;
- simplitate, eficacitate în realizare;
- costuri mici;
- timp de reacție mic.

- este prezentat un material și o nouă metodă de preparare
- printr-un proces ușor de realizat și eficient
- preparare fără reactanți toxici
- condiții blânde de reacție.

Avantajele aplicării compozitului:

- compatibilitate cu substraturile carbonatate;
- tratamentul de consolidare nu influențează parametrii cromatici decât în limite rezonabile;
- rezistența la compresiune îmbunătățită;
- absorbția mică a apei.

Exemplu de realizare a invenției

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 pun pe plita cu agitare magnetică la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 5 minute. Reacția este efervescentă și pH-ul inițial al mediului de reacției este 6, se adaugă sub agitare soluția de NaOH 1 M , 8 g NaOH în 200 cm^3 apă distilată, pentru a crește pH-ul mediului de reacție la valoarea de 11, pH la care hidroxiapatita este stabilă, apoi se introduc concomitent următoarele soluții de azotați: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 19,756 g în 50 cm^3 acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4292 g în 50 cm^3 apă distilată, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 0,3543 g în 50 cm^3 apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4980 g 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 și se filtrează din nou, iar în final se obține o „turtă” de substanță solidă. Produsul de reacție se introduce în creuzete, se pun la congelator la o temperatura de $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ și se lasă peste noapte. Tratamentul termic s-a efectuat cu ajutorul unui cuptor electric marca Nabertherm. A doua zi se introduce în cuptor și se calcinează timp de 4 ore, la temperatura de $900 \text{ }^\circ\text{C}$. În etapa următoare Mg-Sr-Zn-CHAp a fost mărunțită într-un mojar cu pistil și s-a obținut 22,69 g de pulbere de culoare albă având dimensiuni ale particulelor de 20 ...70 nm. Pulberea astfel obținută se poate aplica prin pensulare - P, sau prin șpreiere - S pe suprafața curățată și desprăfuită cu o pensulă moale, la care s-au completat golurile, fisurile, crevasele, iar soluțiile cu hidroxiapatită carbonată Mg-Sr-Zn-CHAp dispersată în concentrație 0,1...0,5 g/L în apă distilată, se aplică de 3 ori pe fiecare față a substratului supus tratamentului de consolidare și restaurare. După uscarea stratului de hidroxiapatită carbonată Mg-Sr-Zn-

CHAp aplicat se observă că tratamentul de consolidare nu influențează parametrii cromatici; rezistența la compresiune este îmbunătățită, iar absorbția apei se reduce.

Probele tratate cu agentul de consolidare pe bază de hidroxiapatită triplu substituita se usucă și se caracterizează prin: teste colorimetrice, testul de absorbție al apei și rezistența la compresiune.

Pulberea de Mg-Sr-Zn-CHAp s-a caracterizat prin următoarele tehnici de investigare: difracție de raze X (XRD), spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), spectroscopie de fluorescență cu raze X cu dispersie după lungimea de undă (XRF). Porozitatea și dimensiunea porilor au fost determinate, prin intermediul izotermelor de adsorbție/desorbție a azotului.

Probele model care au fost tratate cu Mg-Sr-Zn-CHAp prezintă valori mici ale diferenței de culoare (ΔE_x) cuprinse în intervalul 3-5, ceea ce este în conformitate cu standardul D 2204, ASTM, D., 2244. *Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*. 2013, USA.

În cazul Mg-Sr-Zn-CHAp principalele grupări funcționale identificate din spectrul FT-IR sunt grupările carbonat, hidroxil și fosfat.

Hidroxiapatita stoechiometrică în stare pură este monoclinică, cu $a = 9.421 \text{ \AA}$, $b = 2a$, $c = 6.881 \text{ \AA}$ și $\gamma = 120^\circ$, iar la temperatura de $250 \text{ }^\circ\text{C}$ trece în simetria hexagonală, având parametrii de rețea, cu $a = b = 9.432 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$ și $\gamma = 120^\circ$ Ma, G. and X.Y. Liu, *Hydroxyapatite: hexagonal or monoclinic?* *Crystal Growth and Design*, 2009. **9**(7): p. 2991-2994.

Pentru proba de Mg-Sr-Zn-CHAp, din datele XRD s-au calculat parametrii rețelei cristaline cu rețea hexagonală: $a = b = 9.429 \text{ \AA}$ și $c = 6.897 \text{ \AA}$, și dimensiunea de particulă $155 (4) \text{ \AA}$, toate acestea fiind o dovadă a reușitei preparării acestui compus prin tehnica nanoemulsiei. Pentru determinarea suprafeței specifice s-a aplicat ecuația Brunauer-Emmett-Teller (BET). Aria suprafeței specifice, diametrul porilor și volumul porilor pentru hidroxiapatita carbonatată triplu substituită cu magneziu, stronțiu și zinc sunt de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, $6,903 \text{ nm}$ și $0,01035 \text{ cm}^3/\text{g}$

Testarea Mg-Sr-Zn-CHAp pe probe model

S-au preparat câte 3 soluții de 3 concentrații diferite: $0,1 \text{ g/L}$; $0,25 \text{ g/L}$ și $0,5 \text{ g/L}$ din hidroxiapatita carbonatată triplu substituită, care se ultrasonează 60 de minute la temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. După aceea se tratează probele de piatră model cu fiecare soluție prin pensulare și

pulverizare. Atât procedura de pensulare -P, cât și cea de șpreiere- S constă în aplicarea soluțiilor de hidroxiapatită carbonată de 3 ori pe fiecare față a eșantionului. Probele tratate cu agentul de consolidare pe bază de hidroxiapatită triplu substituită se usucă și se caracterizează prin: testul de absorbție al apei figura 1, rezistența la compresiune figura 2, teste colorimetrice figura 3. Diferența totală de culoare prezintă valori mai mici decât 1,5, ceea ce indică faptul că tratamentul cu Mg-Sr-Zn-CHAp nu influențează parametrii cromatici decât în limite rezonabile. Mg-Sr-Zn-CHAp se poate aplica în domeniul patrimoniului cultural pentru restaurarea și/sau conservarea pietrelor carbonatate, deoarece compoziția conform invenției prezintă o compatibilitate cu substraturile carbonatate.

HIDROXIAPATITĂ CARBONATATĂ TRIPLU SUBSTITUITĂ CU MAGNEZIU, STRONȚIU ȘI ZINC

Revendicări

1 Compoziție pe bază de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc sub formă de pulbere **caracterizată prin aceea că** este realizată prin metoda nanoemulsiei utilizând $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 la un raport masic 3...3,5/1,2..1, în apă distilată, și soluții de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, în volume egale de solvenți, pulberea rezultată are culoare albă, avînd dimensiunea particulelor de 20 ...70 nm.

2 Compoziție pe bază de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc, conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că nu influențează parametrii cromatici, îmbunătățește rezistența la compresiune și scade absorbția apei pe suprafața pe care se aplică.

3 Procedeu de obținere a unei compoziții pe bază de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc definită în revendicare 1, caracterizat prin aceea că se adaugă precursori Mg^{2+} , Sr^{2+} și Zn^{2+} pentru a înlocui parțial ionii Ca^{2+} în structura apatitei, folosind soluții de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și NH_4HCO_3 la un raport masic 3...3,5/1,2..1, în apă distilată supuse agitării magnetice la viteza de 500 rpm, la temperatura camerei, timp de 5...10 minute, urmat de adăugarea sub agitare a unei soluții de NaOH 1 M în apă distilată pentru a obține pH 11, introducerea concomitentă a unor soluții de azotați de: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ în acetonă, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ în apă distilată și $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în apă distilată, în volume egale de solvenți, reacția desfășurîndu-se instantaneu cu formarea unui precipitat cu aspect lăptos care se filtrează rezultând un precipitat care se spală cu apă distilată și se filtrează rezultând o „turtă” de substanță solidă care se introduce în congelator la o temperatură de -18°C și se menține timp de 10 ...15 h, urmat de un tratament termic la temperatura de $880...900^\circ\text{C}$, în cuptor electric, pentru calcinare, timp de 4 ore, produsul calcinat se mojarază rezultând o pulbere de culoare albă de Mg-Sr-Zn-CHAp avînd dimensiunea particulelor de 20...70 nm care se dispersează în concentrație de 0,1...0,5 g/L în apă distilată rezultând soluții de hidroxiapatită carbonatată Mg-Sr-Zn-CHAp.

4 Procedeu de aplicare a soluțiilor de hidroxiapatită carbonatată triplu substituită cu ioni de magneziu, stronțiu și zinc - Mg-Sr-Zn-CHAp- după curățarea și completarea golurilor și fisurilor cu material de umplutură prin pensulare sau șpreiere de 3 ori urmat de uscare în aer liber rezultatul fiind o suprafață cu proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite, creșterea rezistența la compresiune, scăderea absorbției apei cu menținerea aspectului suprafeței inițiale.

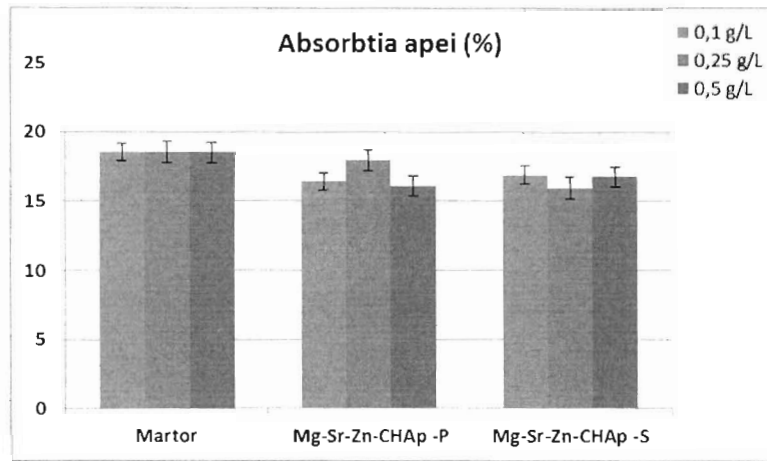


Figura 1: Absorbția apei pentru proba de Mg-Sr-Zn-CHAp

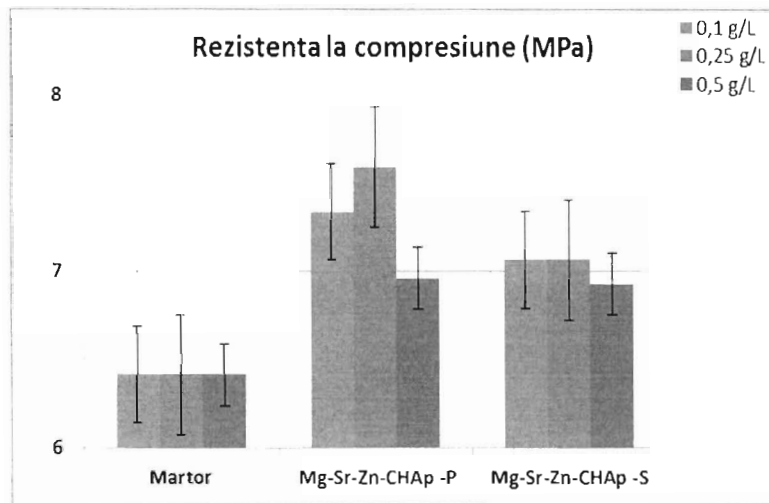


Figura 2: Rezistența la compresiune pentru proba de Mg-Sr-Zn-CHAp

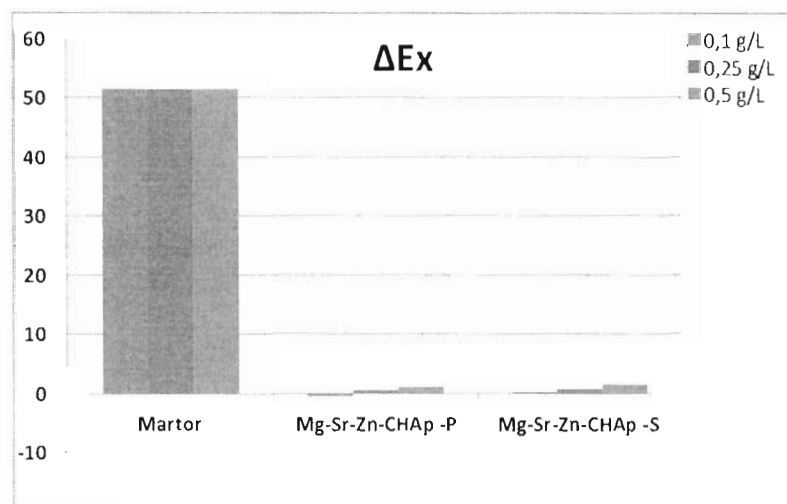


Figura 3: Diferența totală de culoare pentru proba de Mg-Sr-Zn-CHAp