



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00124**

(22) Data de depozit: **18/02/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/06/2016 BOPI nr. **6/2016**

(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 3,
BL. 59, SC.3, AP. 36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3 BL. 59 ET. 1
SC. 3 AP. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **ȘUICĂ-BUNGHEZ IOANA RALUCA,
STR.REZERVELOR NR.62, BL.3, ET.6,
AP.99, SAT DUDU, COMUNA CHIAJNA, IF,
RO**

(54) **GEL-PASTĂ PENTRU DESULFURAREA SUPRAFEȚELOR DE
PIATRĂ CALCAROASĂ, ȘI PROCEDEU DE OBTINERE ȘI DE
APLICARE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un gel-pastă, un procedeu pentru obținere și un procedeu de aplicare a acestuia, pentru conservarea și restaurarea suprafețelor de piatră calcaroasă. Gelul-pastă conform invenției este constituit din argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită. Procedul conform invenției constă în amestecarea a 50..100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă cu 1...3 g argilă minerală filosilicatică pulbere fină, uscată timp de 4 h la temperatura de 120°C, prin agitare energetică la temperatura camerei, timp de 15 min, la 300 rot/min, din care rezultă un gel-pastă alb-strălucitor, consistent și stabil.

Procedul de aplicare constă în desprăfuirea mecanică a suprafeței de piatră calcaroasă cu patină de sulfatare, sub ventilație, după care se aplică gelul-pastă prin pensulare, până la formarea unui strat de 0,2...0,5 cm, se lasă la uscare timp de 15 min, după care se îndepărtează stratul exfoliat, suprafața tratată având o concentrație de sulfați nesemnificativă, și proprietăți cromatice nemodificate.

Revendicări: 3



Gel-pastă pentru desulfatarea suprafețelor de piatră calcaroasă și procedeu de obținere și de aplicare al acestuia

Invenția se referă la o compoziție de tip gel-pastă pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă prin retenția sulfatilor rezultați din procesele de degradare a suprafețelor monumentelor istorice din piatră calcaroasă. Procesele de degradare au loc datorită prezenței în atmosferă a poluanților pe bază de sulf printre care și dioxidul de sulf (SO_2), poluanți rezultați de la motoarele cu ardere internă și din activitățile industriale și casnice.

Clădirile care au suferit și suferă cel mai mult din pricina atacului agenților de poluare atmosferică, sunt cele construite din piatră calcaroasă, cum ar fi, marmura, gresia, travertinul, calcarul. Patina materialelor calcaroase constă din sulfat de calciu dihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) rezultat în urma acțiunii dioxidului de sulf din atmosferă asupra pietrei. Acesta este considerabil mai solubil decât celelalte componente ale materialelor de piatră, și în urma ploilor este îndepărtat de pe suprafața pietrei, lăsând semne de coroziune evidente sub formă de patină cu o culoare variabilă, ce modifică aspectul superficial, cromatică și puterea de reflexie a materialelor din piatră.

Restaurarea suprafețelor din piatră, atât din punct de vedere estetic cât și funcțional, prevede eliminarea patinei de sulfatare, care în cazul lucrărilor cu un interes artistic remarcabil, prezintă aspecte foarte delicate.

Curățirea pietrei este diferită în funcție de tipul și gradul de deteriorare al acesteia. Tipurile de "murdărie" prezente pe piatră includ: funingine, fum, săruri filtrate, rugină și Pete organice, produse de atacul chimic al poluanților din mediul înconjurător, de micro-organisme și diverse acoperiri de tip vopsea, ceară, etc. Fiecare metodă are avantajele și dezavantajele sale.

Pentru conservarea suprafețelor construcțiilor aflate într-o anumită stare de degradare, de-a lungul timpului au fost propus diverse produse organice și anorganice, cu scopul de a îmbunătăți proprietățile estetice, de rezistență, aderență, coeziune și impermeabilizare la apă.

Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru curățarea suprafeței pietrei de monument.

Brevetul de invenție EP0127721 A2 prezintă un procedeu de restaurare a monumentelor din piatră sau a materialelor similare, procedeu ce constă în înlăturarea sulfatului prezent în piatra deteriorată, prin eliberarea ionilor de calciu din piatra originală urmat de re-expunerea la dioxidul de carbon, cu re-precipitarea calciului în formă calcit. Dezavantajul acestui procedeu derivă din următoarele: se aplică numai la obiecte mici, ce pot fi imersate în bazine cu soluție, necesită

utilizarea de apă deionizată pentru a elimina sulfatul de calciu și utilizarea de rășini schimbătoare de ioni ce pot reține selectiv sulfatul cu păstrarea hidroxidului de calciu în soluție.

Brevetul de invenție WO9638396 prezintă mijloacele de impregnare a pietrei, precum și a unor articole fasonate din piatră, prin construirea de muluri minerale, dar și compoziția care conține unul sau mai mulți compuși de siliciu anorganici. Astfel, sunt utilizate soluții de sticlă de apă, soluții apoase de Fluaten (săruri ale acidului fluosilicic) și soluții de ester al acidului silicic pentru conservarea pietrelor îmbătrânite. Apa de sticlă este un material relativ ieftin bazat pe ortosilicați ai metalelor alcaline care se convertește în SiO_2 și carbonați alcalini după aplicarea sa pe piatră sub acțiunea dioxidului de carbon din aer. Gelul de silice rezultat înconjoară suprafața de piatră și oferă protecție la atacul poluanților atmosferici. Conversia are loc foarte rapid, astfel încât stratul protector este vizibil doar la câțiva milimetri adâncime în materialul de piatră. Responsabil pentru acest lucru este vâscozitatea mare a soluțiilor de sticlă de apă. Cu toate acestea, metoda nu este recomandată de către experți deoarece împiedică respirația materialului de bază.

Brevetul de invenție EP0189866 A1 - Se referă la o compoziție de curățare formată dintr-un amestec de rășină schimbătoare de anioni, o soluție apoasă de carbonat de amoniu și diverși aditivi. Carbonatul de amoniu este printre cei mai ieftini și mai eficienți reactanți ce atacă sulfatul de calciu. Carbonatul de amoniu reacționează cu sulfatul de calciu, și printr-o reacție de dublu schimb formează din nou carbonat de calciu și sulfat de amoniu. Din păcate, sulfatul de calciu dihidrat are un volum specific mai mare decât cea de carbonatului și, prin urmare, reacția de schimb este însoțită de o dezintegrare a stratului sulfatat. În plus, sulfatul de amoniu format se dovedește a fi de unică folosință și are loc o nouă sulfatare în alte zone carbonatice ale materialelor de piatră urmare, și procesul de degradare reapare.

Brevetul de invenție EP0268880 A2 - Tampon de curățare pentru îndepărtarea sulfatilor de pe suprafețele cu fresce, prezintă un material compus dintr-un suport fibros (hârtie de filtru rezistentă la umezeală, hârtie uscată, țesături celulozice cu sau fără fibre sintetice, țesături din fibre naturale și / sau sintetice, cum ar fi bumbacul, inul, iuta, fibre acrilice, fibre de poliester, fibre poliolefinice) impregnat cu un agent de legare (copolimer etilen-vinil acetat (EVA)) și un amestec format dintre o rășină schimbătoare anionică și o soluție apoasă de carbonat de amoniu și/sau bicarbonat. Soluția prezentată de acest brevet de invenție se aplică în special frescelor.

Brevetul italian 21,706 A/85 propune compoziții pentru curățarea suprafețelor din patră prin înlăturarea sulfatilor și formarea pe suprafețe a unei paste formate din cabonat de amoniu și o rășină schimbătoare de ioni anionică. Dar aplicarea acestei compoziții este extrem de laborioasă și dificilă, ceea ce face greoaie și scumpă această metodă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții de tip gel-pastă pentru conservarea și restaurarea construcțiilor, monumentelor din piatră calcaroasă, pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită.

Argila minerală filosilicatică este o argilă coloidală înalt-purificată, sintetică cu diferite tipuri de formulări. Din punct de vedere chimic, este un silicat de magneziu dublu hidratat constând din foi de silice tetraedrică ce acoperă o magnezie octaedrică. Are capacitatea de a forma geluri tixotrope, stabile la căldură, clare și incolore când sunt dispersate în apă, de obicei în concentrație 2%. Este o argilă gonflabilă care adsoarbe apa și lichidele organice polare între straturile sale. Aceste lichide polare pot pătrunde cu ușurință între straturi, dizolvând cationii și separând suprafețele. Eficacitatea acestei argile depinde de mulți factori care includ viteza de uscare a gelului la suprafață, precum și concentrația și porozitatea acestuia.

Hidroxiapatita, este o formă minerală naturală a apatitului de calciu având formula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Hidroxiapatita are capacitatea de a accepta cu ușurință în structura sa numeroși ioni substituenți atât pentru ionii de Ca^{2+} cât și pentru cei de PO_4^{3-} , odată cu compoziția chimică modificându-se și structura morfologică. Ionul OH^- poate fi înlocuit de ioni fluorură, clorură sau carbonat, producând fluoroapatita sau cloroapatita.

Prin prezenta invenție, compoziția și procedeul de obținere se caracterizează prin aceea că gelul-pastă este constituit din 1-5 g argilă minerală filosilicatică uscată 4h la 120 °C pentru eliminarea umezelii, amestecată ulterior cu 50-100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă, sub agitare timp de 60 minute, 300 rotații per minut, ce conduce la un gel-pastă ce se păstrează în recipiente de polipropilenă la temperaturi de 5-10 grade Celsius, pentru a preîntâmpina uscarea. Pentru utilizare, acest gel-pastă se aplică prin pensulare direct pe suprafața pietrei curățată în prealabil de praf prin pensulare și de eventualele efluorescențe formate cu un fâțuitor. În maxim 5-10 minute de la aplicare, acest strat se usucă și se exfoliază, putând fi curățat de pe suprafață cu o pensulă moale, preluând astfel sulfatii prezenți la suprafața pietrei.

Compoziția conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

la punerea în operă: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; conduce la curățarea suprafeței tratate de sulfații formați în timp datorită degradării induse de poluanți atmosferici;

după punerea în operă: realizează o conservare eficientă a zonei de intervenție; nu generează efluorescențe și împiedică formarea acestora; nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice; suprafața tratată nu își modifică porozitatea calcitului.

Spre deosebire de metodele anterioare de aplicare, compoziția din prezenta invenție se poate aplica pe suprafațe de piatră naturală de tip cretă, marmură, travertin.

Înainte de aplicarea noului compozit, suprafața cretei se supune mai multor operații:

- Desprăfuirea mecanică, operație efectuată care s-a realizat cu o pensulă moale, sub ventilație slabă;
- Îndepărtarea depozitelor de efluorescențe și eventual de ceară cu ajutorul unui fâltșuitor;
- Tratatamentul se poate realiza prin aplicarea cu pensula a gelului-pastă direct pe suprafața pietrei.

Conform invenției, sulfatul de calciu solubil de la suprafața tratată trece prin argila filosilatică care reține selectiv ionul sulfat, iar ionul de calciu rămâne în piatră. Avantajul acestei metode constă în faptul că noua compoziție elimină numai ionul sulfat în timp ce ionii de calciu rămân în piatra originală. Are loc o retransformare a sulfatului de calciu hidratat de la suprafața pietrei monumentelor în carbonat de calciu cu restabilirea structurilor originale.

Se dau în continuare exemple de aplicare ale invenției.

Exemplul 1

Într-un vas din plastic se adaugă 50-100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă (1-3 grame hidroxiapatită la 0,5-1 litri de apă distilată, pH = 6,8-7,2), peste care se adaugă sub agitare la 300 rotații per minut 1-3 grame de argilă minerală filosilatică sub formă de pulbere mai fină, cu dimensiuni de 0,053 mm. Se continuă agitarea magnetică energică cu 300 rotații per minut la temperatura camerei timp de 15 minute. Se formează un gel-pastă alb-strălucitor, consistent, ușor de aplicat și stabil în timp. Se aplică cu o pensulă un strat de 0,2 cm din gel-pastă pe suprafața unei probe de piatră calcaroasă. În mai puțin de 10 minute, gelul-pastă se usucă și se exfoliază de pe proba pe care s-a aplicat. Suprafața rămasă după exfoliere nu își modifică proprietățile cromatice și are o concentrație de sulfați nesemnificativă (de la 0,034% la 0,009%).

Gel-pastă pentru desulfatarea suprafețelor de piatră calcaroasă și procedeu de obținere și de aplicare al acestuia

Revendicări

1. Gel-pastă pentru conservarea și restaurarea construcțiilor (monumentelor) cu matrice calcaroasă caracterizată prin aceea că aceasta conține 1-3 g argilă minerală filosilatică și 50-100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă, agitată timp de 15 minute, cu obținerea unui gel-pastă alb-stralucitor, consistent, ușor de întins, ce se păstrează timp îndelungat la temperaturi 5-10 °C în sticle de polipropilenă.
2. Procedeu de obținere a unui gel-pastă pentru conservarea și restaurarea construcțiilor (monumentelor) cu matrice calcaroasă conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că hidroxiapatita se amestecă cu argila minerală filosilatică pulbere fină, prin agitare energetică cu 300 rotații per minut la temperatura camerei timp de 15 minute. Se formează un gel-pastă alb-stralucitor, consistent, ușor de aplicat și stabil în timp.
3. Procedeu de utilizare și aplicare a unui gel-pastă pentru conservarea și restaurarea construcțiilor (monumentelor) cu matrice calcaroasă conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că gelul-pastă se aplică pe suprafețele de piatră după ce a avut loc în prealabil o desprăfuire mecanică a acesteia cu o pensulă moale, sub ventilație slabă, iar pentru îndepărtarea depozitelor de eflorescențe și ceară se poate utiliza un fâltuitor. Se aplică gelul-pastă prin pensulare până ce se formează un strat de 0,2-0,5 cm pe suprafața supusă tratamentului, se lasă la uscare 15 minute, după care stratul exfoliat se îndepărtează cu ajutorul unei pensule fine. Suprafața rămasă după exfoliere prezintă o concentrație de sulfati nesemnificativă, iar proprietățile cromatice nu se modifică.