



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00946**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2020** BOPI nr. 1/2020

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. 3/2017

(73) Titular:
• **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, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**GABRIELA GRAZIANI, ENRICO SASSONI
AND ELISA FRANZONI, "CONSOLIDATION
OF POROUS CARBONATE STONES BY
AN INNOVATIVE PHOSPHATE
TREATMENT: MECHANICAL
STRENGTHENING AND PHYSICAL-
MICROSTRUCTURAL COMPATIBILITY IN
COMPARISON WITH TEOS-BASED
TREATMENTS", RESEARCHGATE, 2015;
ELISA FRANZONI, ALBERTO FREGNI,
ROSSANA GABRIELLI, GABRIELA
GRAZIANI, ENRICO SASSONI,
"COMPATIBILITY OF PHOTOCATALYTIC
TiO₂-BASED FINISHING FOR RENDERS IN
ARCHITECTURAL RESTORATION: A
PRELIMINARY STUDY, BUILDING AND
ENVIRONMENT, VOL. 80, PP. 125-135,
2014; RO 131329 A2; RO 128466 B1**

(54) **COMPOZIȚIE PENTRU CURĂȚAREA ȘI CONSOLIDAREA
ELEMENTELOR ARHITECTURALE ALE CLĂDIRILOR
DE PATRIMONIU**



1 Prezenta invenție se referă la o compoziție de curățare și consolidare a elementelor
decorative - stucaturi și ornamente de fațadă, cu reconstituirea aspectului inițial al
3 elementelor ornamentale deteriorate.

5 Compoziția conține un amestec de dioxid de titan, hidroxiapatită și argilă silicatică
dizolvate în apă, care se poate aplica de la simplele tencuieli de parament, la picturile
murale.

7 Monumentele construite din piatră reprezintă o parte importantă a patrimoniului istoric
și cultural și, pentru a se evita pierderea irecuperabilă a acestei moșteniri culturale, sunt
9 necesare studii care să evalueze corect procesele de degradare, și să propună soluții
corecte și viabile de conservare. Procesul de restaurare a ornamentelor începe cu
11 identificarea elementelor problemă. În funcție de materialul din care este realizat ornamentul
de restaurat, se aplică metode diferite.

13 Problemele de curățare a pietrei și a altor suprafețe poroase sunt numeroase în
funcție de tipul pietrei, tipului și gradului de deteriorare a acesteia. Caracterul general și
15 sursa de murdărie pe piatră trebuie să fie determinate pentru a le îndepărta în cel mai
eficient și cel mai puțin dăunător mod. Tipurile de "murdărie" includ: funingine, fum, săruri
17 filtrate, rugină și pete organice, produse de atac chimic de la poluarea aerului,
microorganisme și diverse acoperiri aplicate de vopsea, ceară etc., iar murdăria persistentă
19 poate fi tratată într-o varietate de moduri care includ inclusiv curățarea chimică și abrazivă.

21 În general, toate procedurile de curățare a pietrei încearcă să maximizeze puterea
de curățare diminuând în același timp atacul fizic și chimic ce poate duce la degradarea în
continuare a pietrei.

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

Documentul de brevet de invenție **EP 0127721 A2** prezintă un procedeu de
25 restaurare a monumentelor din piatră sau materiale similare, care constă în înlăturarea
sulfatului prezent în piatra deteriorată, cauzat de poluanții din aerul urban, eliberând ionii de
27 calciu din piatra originală, urmată de reexpunerea la dioxidul de carbon, în scopul
reprecipitării calciului în formă de calcit.

29 Cererea de brevet de invenție **WO 9638396 (A1)** prezintă o soluție prin care sunt
realizate protecția și prezervarea pietrei, posibil cu o structură deja atacată. Astfel, soluții de
31 sticlă de apă, soluții apoase de Fluaten (= săruri ale acidului fluosilicic) și soluții de ester al
acidului silicic sunt utilizate pentru conservarea pietrelor îmbătrânite. Sticla solubilă este un
33 material relativ ieftin, bazat pe ortosilicați ai metalelor alcaline care se transformă, după
aplicarea de către dioxidul de carbon din aer, în SiO_2 și carbonați alcalini. Gelul de silice
35 rezultat înconjoară suprafața de piatră și oferă protecție acesteia la condițiile atmosferice.
Reacția de conversie are loc foarte rapid, astfel încât nu există adâncimi de penetrare mari
37 ale soluției în suprafața de piatră. Responsabilă pentru acest lucru este viscozitatea mare
a soluțiilor de sticlă lichidă. Prin urmare, protecția suprafeței este vizibilă doar de câțiva
39 milimetri adâncime. Carbonații alcalini formați simultan apar în cantități relativ mari și
reprezintă un produs hidrosolubil nedorit.

41 O evaluare pozitivă a acestei sări ca un conservant al pietrei nu este găsită în
literatura de specialitate. Cu toate acestea, această metodă nu este în mod necesar
43 recomandată de către experți deoarece împiedică orice respirație a materialului de bază.
Este format un material hidrofob ca un strat de suprafață care arată o abraziune mai mare
45 decât înainte. Un material conservant de acest fel nu este folosit pe o perioadă de mai mult
de aproximativ 20 de ani.

RO 131733 B1

Documentul de brevet **EP 0189866 A1** se referă la o compoziție pentru curățarea prin desulfatare a suprafețelor carbonatice din piatră, care prezintă un amestec dintr-un material schimbător de anioni (de exemplu, o rășină schimbătoare de anioni) cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu și, opțional, cu diverși aditivi cum ar fi etilenoxid, glicerină, toate acestea însă având dezavantajul incompatibilității cu substraturile pe care se aplică, și al potențialei toxicități a acesteia.

Documentul de brevet **EP 0210603 A2** conține o compoziție bazată pe rășini schimbătoare de ioni în amestec cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu, pentru îndepărtarea sulfatilor și pentru curățarea reziduurilor de materiale de proteine de pe o suprafață.

Documentul de brevet **EP 0450539 A2** descrie un procedeu de curățare de matrice poroase hidrofile, cum ar fi suprafețele de perete sau de opere de artă, care cuprinde tratarea suprafețelor care urmează să fie curățate cu sisteme eterogene disperse, stabilizate cu substanțe amfifile sau cu sisteme eterogene, compuse din agregate moleculare ale substanțelor amfifile dispersate într-un mediu apos sau în soluții de tip miclele-electroliti apoși, emulsii, vezicule sau microemulsii.

Documentul de brevet **EP 0723820 A1** se referă la un procedeu pentru curățarea unei suprafețe de piatră și pentru umectarea acesteia. Metoda include un strat de umidificare aplicat pe suprafață pentru un interval de timp prestabilit, și apoi îndepărtat prin periere. Stratul de umectare se aplică pe suprafață sub formă de comprese, prin intermediul unui suport din material vegetal sau din fibre minerale. Compressa este umezită, în scopul de a menține o viteză constantă de umiditate în stratul supus deumidificării. Compressa are un circuit de alimentare cu apă, pentru alimentarea cu apă și aditivi. Această metodă are dezavantajul dificultății de utilizare la înălțimi mari ale clădirilor, iar prezența apei nu face decât să intensifice dezvoltarea populațiilor de microorganisme.

Documentul de brevet **WO 1995019326 A1** prezintă o compoziție bazată pe sepiolit micronizat, și un procedeu de preparare și aplicare pentru curățarea și restaurarea clădirilor și monumentelor. Compoziția este o suspensie apoasă care conține substanțial 10...50% în greutate dintr-un silicat hidratat de magneziu, cu o puritate minimă de 60% sepiolit, restul 50...90% constând în principal din apă, incluzând opțional 0,1...20% produse tensioactive, agenți de sechestrare și/sau fibre naturale organice. Dezavantajele acestei metode decurg din utilizarea substanțelor tensioactive.

Documentul de brevet **RO 131128 A0** se referă la o compoziție pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită, pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă (cretă), prin retenția sulfatilor rezultați din procesele de degradare a suprafețelor monumentelor istorice din cretă, procese care au loc datorită prezenței în atmosferă a substanțelor pe bază de sulf, printre care și dioxidul de sulf (SO_2), rezultate din utilizarea continuă a combustibililor în activitățile industriale și casnice. Argilele filosilicatic hidratate conțin aluminiu și, uneori, cantități variabile de fier, magneziu, metale alcaline, pământuri alcaline și alți cationi.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei compoziții pentru curățarea și consolidarea fațadelor clădirilor, cu scopul de a consolida și de a reduce coroziunea acidă din piatră.

Compoziția de curățare și consolidare a elementelor decorative - stucaturi și ornamente de fațadă - înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că va conține: 1...4 g dioxid de titan, dizolvat în 100 ml de apă, 50...100 ml hidroxiapatită suspensie (0,1...0,2 g hidroxiapatită la soluția de 50...100 ml), 1...4 g pulbere de argilă minerală filosilicatică, având dimensiuni cuprinse în intervalul 0,03...0,053 μm , agitată timp de 60 min, cu obținerea unei

RO 131733 B1

1 paste alb strălucitoare, consistente, ușor de aplicat. Procedul de aplicare și utilizare a
acesteia cuprinde următoarele etape: desprăfuirea mecanică, folosind o pensulă moale, sub
3 ventilație slabă, a suprafeței care urmează să fie recondiționată, îndepărtarea depozitelor de
ceară cu fălțuitorul, aplicarea, cu pensula sau cu șpaclul, a unui strat de 0,2 mm prin două
5 aplicări, urmată de uscarea în aer timp de 12 h.

Argila minerală filosilicatică este un silicat de magneziu dublu hidratat, care formează
7 geluri tixotrope, stabile la căldură, clare și incolore când sunt dispersate în apă, de obicei de
concentrație 2%. Este o argilă gonflabilă care adsoarbe apa și lichidele organice polare între
9 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
11 de uscare a gelului la suprafață, precum și concentrația și porozitatea acestuia.

Dioxidul de titan (TiO_2) absoarbe lumina ultravioletă, este un foarte bun
13 fotocatalizator și catalizează degradarea poluanților organici cum ar fi algele, hidrocarburile
aromatice polinucleare, formaldehidele și oxidul de azot (NO_x) sub influența luminii
15 ultraviolete.

Hidroxiapatita conține în structura sa numeroși ioni substituenți atât pentru ionii de
17 Ca^{2+} , cât și pentru cei de PO_4^{3-} , odată cu compoziția chimică modificându-se și structura sa
morfologică. Ionul OH^- poate fi înlocuit de ioni fluorură, clorură sau carbonat, producând
19 fluoroapatita sau cloroapatita.

Compoziția este constituită din: o suspensie apoasă de TiO_2 de dimensiune 100 nm,
21 1...4 g este amestecată cu 1...5 g argilă filosilicatică uscată 4 h la 25...40°C, pentru
eliminarea umezelii, și ulterior cu 50...100 ml hidroxiapatită suspensie (0,1...0,2 g
23 hidroxiapatită la soluția de 50...100 ml), sub agitare timp de 60 min, după care se obține o
pastă. Acest amestec fie se prepară *in situ*, și până în momentul utilizării (1 h) se păstrează
25 în vase de polipropilenă la frigider, fie se aplică prin pensulare direct pe suprafața din piatră
curățată în prealabil de praf și efluorescențe. Compoziția aplicată acoperă eventualele fisuri,
27 crevase și goluri din structura suprafeței, și asigură o curățenie îndelungată prin efectul de
fotocatalizator al dioxidului de titan existent în compoziție.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- la punerea în operă: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; conduce la curățarea
31 suprafeței tratate, inclusiv a unor suprafețe cu formă neuniformă (colțuri, zone ascunse,
cavități); se poate amesteca apoi cu oricare dintre pigmenții anorganici din trusa Kremer, de
33 natură anorganică, fiind compatibilă cu aceștia;

- după punerea în operă: realizează o conservare eficientă a zonei de intervenție; nu
35 generează efluorescențe; nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice; suprafața
tratată nu își modifică porozitatea calcitului. Se aplică pentru toate categoriile de suprafețe
37 cu zugrăveli în ulei, aflate într-un stadiu anume de degradare, și se impun operațiuni
specifice procedurilor de restaurare artistică, precum: îndepărtarea stratului de praf și
39 reziduuri biologice, consolidări de profunzime ale desprinderilor la nivelul tencuielilor și al
stucaturilor; refacerea suportului de zidărie; chituiră fisurilor și a micilor lacune; refacerea
41 elementelor lipsă în decorul stucat; curățarea întregii suprafețe, îndepărtarea murdăriei
aderente și a verniurilor îmbătrânite, vernisarea selectivă pentru reglarea strălucirii stratului
43 protector.

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

Aplicarea se face prin două modalități:

47 1. Compoziția de dioxid de titan (rutil) - argilă filosilicatică - hidroxiapatită se aplică
folosind pensula pe suprafață de piatră, compoziția fiind compatibilă din punct de vedere
49 chimic, estetic și mecanic cu materialele din monumente.

Înainte de aplicarea noului compozit, suprafața prelucrată se supune mai multor operații:	1
- desprăfuirea mecanică, operație efectuată cu o pensulă moale, sub ventilație slabă;	3
- îndepărtarea depozitelor de ceară cu fălțuitorul;	
- aplicarea cu pensula a compoziției dioxid de titan (rutil) - argilă filosilicatică - hidroxiapatită direct pe suprafața de curățat și consolidat;	5
- finisarea suprafeței cu o perie sau prin abraziune cu materiale adecvate.	7
2. Prin aplicare cu șpaclu	
Avantajul acestei compoziții constă în faptul că umple golurile, se pot reconstitui formele neregulate ale suprafeței, curată de impurități suprafața inclusiv de alge, nu decolorează suprafața, este compatibilă cu pigmenții din trusele de pigmenți Kremer, este ușor de aplicat.	9
	11
Se dau în continuare două exemple de aplicare a invenției.	13
Exemplul 1	
Într-un vas se adaugă 1...4 g dioxid de titan (rutil) în 100 ml apă și se agită ușor (300 rot/min), se adaugă 50...100 ml hidroxiapatită (0,1...0,2 g hidroxiapatită la soluția de 50...100 ml), peste care se adaugă sub agitare la 300 rot/min 1...4 g de argilă minerală filosilicatică la 40°C, sub formă de pulbere cu dimensiuni de 0,030...0,053 μm. Se continuă agitarea magnetică energică la 300 rot/min, la temperatura camerei, timp de 60 min. Se formează o pastă alb strălucitoare, consistentă, ușor de întins și stabilă în timp. Se aplică apoi cu o pensulă un strat de 0,2 cm din pasta preparată, peste o suprafață de perete, sau cu un șpaclu, în funcție de dimensiunea și forma suprafeței de curățat și consolidat. În mai puțin de 10 min, această compoziție se usucă și capătă un aspect alb-strălucitor.	15
	17
	19
	21
	23
Exemplul 2	
Într-un vas se adaugă 1...4 g dioxid de titan (rutil) în 100 ml apă și se agită ușor (300 rot/min), se adaugă 2,5 g hidroxiapatită sub formă de pulbere fină 30...70 nm, peste care se adaugă sub agitare la 300 rot/min 1...4 g de argilă minerală filosilicatică la 40°C, sub formă de pulbere cu dimensiuni de 0,030...0,053 μm. Se continuă agitarea magnetică energică la 300 rot/min, la temperatura camerei, timp de 20 min, după care se adaugă în 50...100 ml apă distilată și se agită la 300 rot/min, la temperatura camerei, până când se obține o pastă alb strălucitoare, consistentă, ușor de întins și stabilă în timp. Se poate aplica apoi cu o pensulă un strat de 0,2 cm din compoziția preparată peste o suprafață de perete, sau cu un șpaclu, în funcție de dimensiunea și forma suprafeței de curățat și consolidat. În mai puțin de 10 min, această compoziție se usucă și capătă un aspect alb-strălucitor.	25
	27
	29
	31
	33

Revendicări

1

3

5

7

1. Compoziție pentru curățarea și consolidarea stucaturilor și decorațiunilor de fațadă pe bază de dioxid de titan, hidroxiapatită și argilă minerală filosilcatică, **caracterizată prin aceea că** va conține 1...4 g dioxid de titan în 100 ml apă, 50...100 ml hidroxiapatită suspensie, 1...4 g pulbere argilă minerală filosilcatică având dimensiuni de 0,03...0,053 μm , agitată timp de 60 min, cu obținerea unei paste alb strălucitoare, ușor de aplicat.

9

11

13

2. Compoziție conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** va conține 1...4 g dioxid de titan, 2,5 g pulbere uscată de hidroxiapatită mărunțită într-un mojar, măcinată până la o finețe de 30...70 nm, de circa 30%, și amestecată cu 1...4 g de argilă filosilcatică sub formă de pulbere fină, de 0,03...0,053 μm , omogenizată prin amestecare, după care se adaugă în 50...100 ml apă distilată și se agită la 300 rot/min, la temperatura camerei, până la obținerea unei paste.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 22/2020