



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00948

(22) Data de depozit: 06.10.2010

(41) Data publicării cererii:
29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE TEXTILE PIELĂRIE
SUCURSALA INSTITUTUL DE
CERCETĂRI PIELĂRIE ÎNCĂLȚĂMINTE,
STR. ION MINULESCU NR. 93, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• CUCOȘ ANDREI, ALEEA BARAJUL
DUNĂRII NR.4B, BL.21B, SC.1, AP.1,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• BUDRUGEAC PETRU,
STR. STOIAN MILITARU NR.101, BL.3,
SC.E, ET.3, AP.48, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MIU LUCREȚIA, STR. PRUNARU NR.1,
BL.9, SC.C, ET.4, AP.85, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) METODĂ DE AUTENTIFICARE A ELEMENTELOR DIN PIELE
VECHE PRIN ANALIZĂ MECANICĂ DINAMICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de autentificare a elementelor din piele veche și identificare a falsurilor din piele nouă. Metoda conform invenției constă din încălzirea probei de piele de la temperatura camerei până la 230...280°C, cu o viteză de încălzire de 0,5...10°C/min, cu înregistrarea valorilor modulului de elasticitate și observarea curbei funcției modulului de elasticitate care prezintă o valoare inițială de 100 MPa, o creștere de 5...30% în domeniul de temperatură 40...100°C, dato-

rată pierderii apei legate fizic, și o scădere de peste 50% în domeniul de temperatură 200...250°C, cauzată de topirea zonei cristaline a colagenului, pentru pieile vechi, și o creștere importantă a modulului de elasticitate la temperaturi de peste 200°C.

Revendicări: 1
Figuri: 2



METODĂ DE AUTENTIFICARE A ELEMENTELOR DIN PIELE VECHIE PRIN ANALIZĂ MECANICĂ DINAMICĂ

Prezenta invenție se referă la o metoda de autentificare a elementelor din piele veche prin analiza mecanica dinamica cu aplicatii la obiectele de patrimoniu precum si altele pentru identificarea falsurilor din piele nouă.

Se cunosc metode de autentificare a pieilor vechi de patrimoniu caracterizate prin aceea că prin diverse tehnici se determină gradul de degradare a lor.

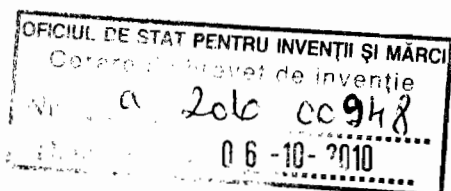
Astfel, se cunoaște metoda organoleptică de evaluare, care prezintă dezavantajul că este subiectivă, fiind limitată la capacitatea specialistului de a detecta vizual gradul de degradare, respectiv de a trage concluzii asupra autenticității unei piei vechi, după aspectul pielii, consistență, moliciune/rigiditate, culoare, uneori miros.

De asemenea, spectroscopia în infraroșu (FTIR) care permite evidențierea transformărilor oxidative și hidrolitice cu ajutorul benzilor specifice colagenului [Derrick, M., *Evaluation of the State of Degradation of Dead Sea Scroll Samples using FT-IR Spectroscopy*, 1991], dar care prezintă dezavantajul că spectrele pieilor vechi sunt dificil de interpretat din cauza suprapunerii sau a scindării mai multor benzi. Prezența diverselor lacuri, vopsele, grăsimi, uleiuri, săruri minerale și agenți de tăbăcire pe suprafața și în interiorul probei determină apariția unor benzi suplimentare care pot să acopere și să mascheze benzile principale datorate colagenului.

Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) este utilă în determinarea aminoacizilor rezultați în urma hidrolizei colagenului [Larsen, R. și alții, *Amino Acid Analysis. In Environment Leather Project* 1997, pp. 39– 68], dar este destul de laborioasă în ceea ce privește prepararea probei, alegerea solvenților potriviți, numărul mare de substanțe etalon (aminoacizi), o problemă în plus reprezentând și disponibilitatea instrumentației.

De asemenea, determinarea pH-ului are la bază principiul conform căruia o piele veche degradată are un pH mai acid, dar are ca principal dezavantaj cantitatea mare de probă, de ordinul gramelor, practic inadmisibilă în cazul obiectelor de patrimoniu.

Problema pe care o rezolva invenția este realizarea unei metode eficiente de determinare a deteriorării unui obiect din piele și implicit a autenticității sale prin analiză mecanică dinamică (DMA).



Metoda de autentificare a elementelor din piele veche, conform invenției, înlatură dezavantajele menționate prin aceea că proba de piele este încălzită în aparatul de analiză mecanică dinamică de la temperatura camerei pînă la 250 - 280°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10 °C/min, înregistrarea valorilor modulului de elasticitate E' și observarea alurii funcției $E' = f(t)$. Pentru pieile vechi se obțin curbe cu profil specific, care pot fi folosite pentru autentificarea acestora, și anume o scădere de peste 50% din valoarea inițială a modulului de elasticitate în domeniul de temperatură 200 – 250 °C. Pentru pieile noi se obține un alt tip de comportament mecanic dinamic, net diferit de cel al probelor vechi, caracterizat prin aceea că modulul de elasticitate crește cu peste 500% din valoarea inițială a modulului de elasticitate pînă la temperatura de 230 °C.

Metoda de autentificare a elementelor din piele veche, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Este sensibilă și precisă;
- Timp și efort minim de preparare a probei: practic se prelevează o probă cu dimensiunile de 5-10x15-25 mm, de obicei dintr-o zonă neexpusă vederii (părți interioare), care se montează ca atare în aparat;
- Timp de analiză relativ scurt: o măsurătoare durează 80 – 100 minute;
- Nu se folosesc reactivi, solvenți sau gaze specifice, nu se poluează mediul;
- Din alura curbei E' funcție de temperatură se poate determina foarte clar dacă proba este o piele veche autentică sau una nouă, folosită drept fals.

În continuare, se prezintă 2 exemple de realizare a invenției – în legătură cu figurile 1 și 2, care reprezintă:

- Figura 1 – Curba tipică E' funcție de temperatură pentru o probă de piele veche.
- Figura 2 – Curba tipică E' funcție de temperatură pentru o probă de piele nouă.

Exemplul 1. Acest exemplu descrie comportamentul mecanic dinamic pentru o piele veche, de exemplu, coperta Evangheliei editată la București în anul 1760.

Conform invenției, se încălzește în aparatul de analiză mecanică dinamică, proba de piele veche de la temperatura camerei pînă la 250 - 280°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10

°C/min. Aparatul înregistrează valorile modulului de elasticitate E' , și curba funcției $E' = f(t)$, forma curbei este specifică pentru piei vechi și diferită de cea a pieilor noi.

Modulul de elasticitate măsurat prezintă următoarele variații: o valoare inițială de peste 100 MPa, o creștere de 5 – 30% în domeniul de temperatură 40 – 100 °C, datorată pierderii apei legate fizic, și o scădere de peste 50% din valoarea inițială în domeniul de temperatură 200 – 250 °C, datorată topirii zonei cristaline a colagenului (figura 1). Se observă astfel că procesul predominant care are loc la încălzirea acestei piei vechi este denaturarea (topirea) colagenului, respectiv pierderea rigidității. Acesta este un indicator al vechimii probei respective, deoarece o piele nouă este caracterizată de reticulare, respectiv creșterea rigidității.

Exemplul 2. Acest exemplu se referă la analiza DMA a unei piei noi.

Conform invenției, se încălzește în aparatul de analiză mecanică dinamică, proba de piele nouă de la temperatura camerei pînă la 250 - 280°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10 °C/min. Aparatul înregistrează valorile modulului de elasticitate E' , și curba funcției $E' = f(t)$, forma curbei este specifică pentru piei noi și diferită de cea a pieilor vechi.

În acest caz se observă următoarele variații ale modulului de elasticitate (măsurat de aparatul de analiză mecanică dinamică): o valoare inițială sub 50 Mpa și o creștere de peste 500% din valoarea inițială pînă la temperatura de 230 °C (figura 2). Procesul predominant în cazul unei piei noi este reticularea datorată unei cantități mari de agenți de tăbăcire în exces, care la temperaturi de peste 200 °C formează noi legături cu matricea de fibre de colagen, crescîndu-i rigiditatea. Procesul de topire este mult mai puțin evident, fiind observat doar ca o scădere nesemnificativă a modulului de elasticitate la temperaturi de peste 230 °C.

În concluzie, pentru pieile vechi se obțin curbe cu profil specific, care pot fi folosite pentru autentificarea acestora, și anume o scădere de peste 50% din valoarea inițială a modulului de elasticitate în domeniul de temperatură 200 – 250 °C. Pentru pieile noi se obține un alt tip de comportament mecanic dinamic, net diferit de cel al probelor vechi, caracterizat prin aceea că modulul de elasticitate crește cu peste 500% din valoarea inițială a modulului de elasticitate pînă la temperatura de 230 °C.

Conform invenției, această metodă se aplică în general pentru autentificarea elementelor din piele cu o vechime mai mare de 50 de ani.

Revendicare

Metoda de autentificare a elementelor din piele veche prin analiza mecanica dinamica caracterizată prin aceea că:proba de piele veche se încălzește de la temperatura camerei pînă la 250 - 280°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 0,5 și 10 °C/min, se înregistreaza valorile modulului de elasticitate E' , și curba funcției $E' = f(t)$; modulul de elasticitate măsurat prezintă următoarele variații: o valoare inițială de peste 100 MPa, o creștere de 5 – 30% în domeniul de temperatură 40 – 100 °C, datorată pierderii apei legate fizic, și o scădere de peste 50% din valoarea inițială în domeniul de temperatură 200 – 250 °C, datorată topirii zonei cristaline a colagenului.

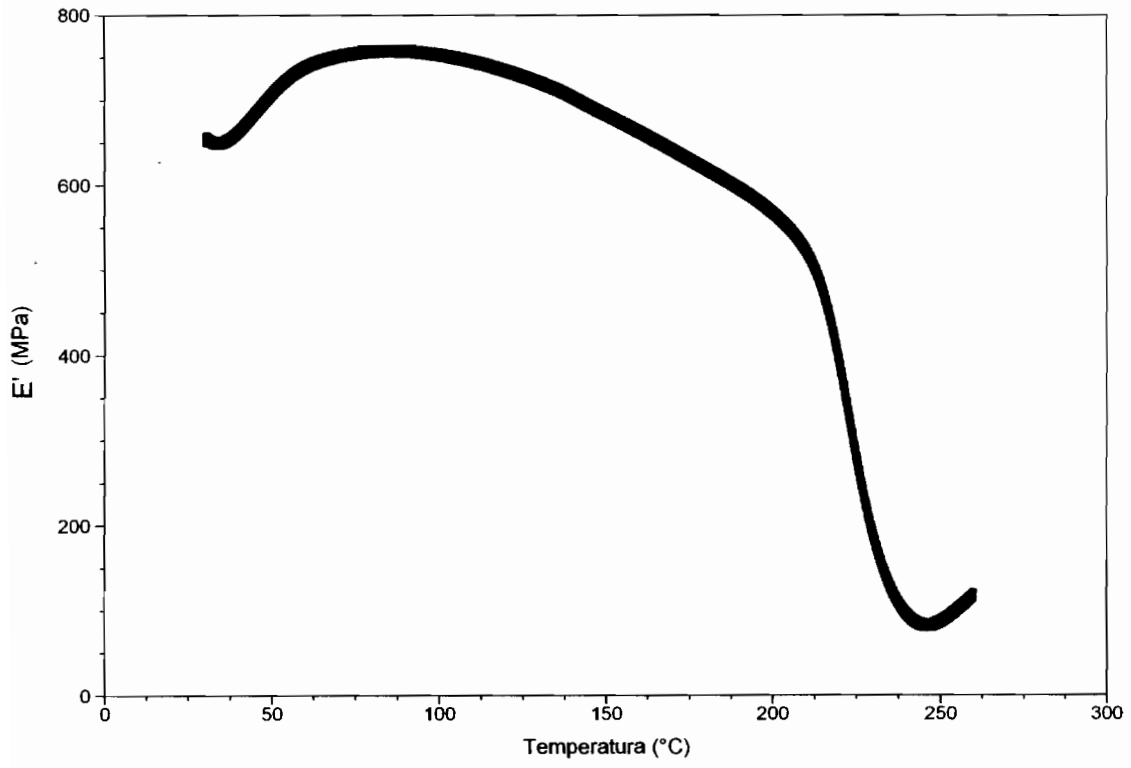


Fig. 1.

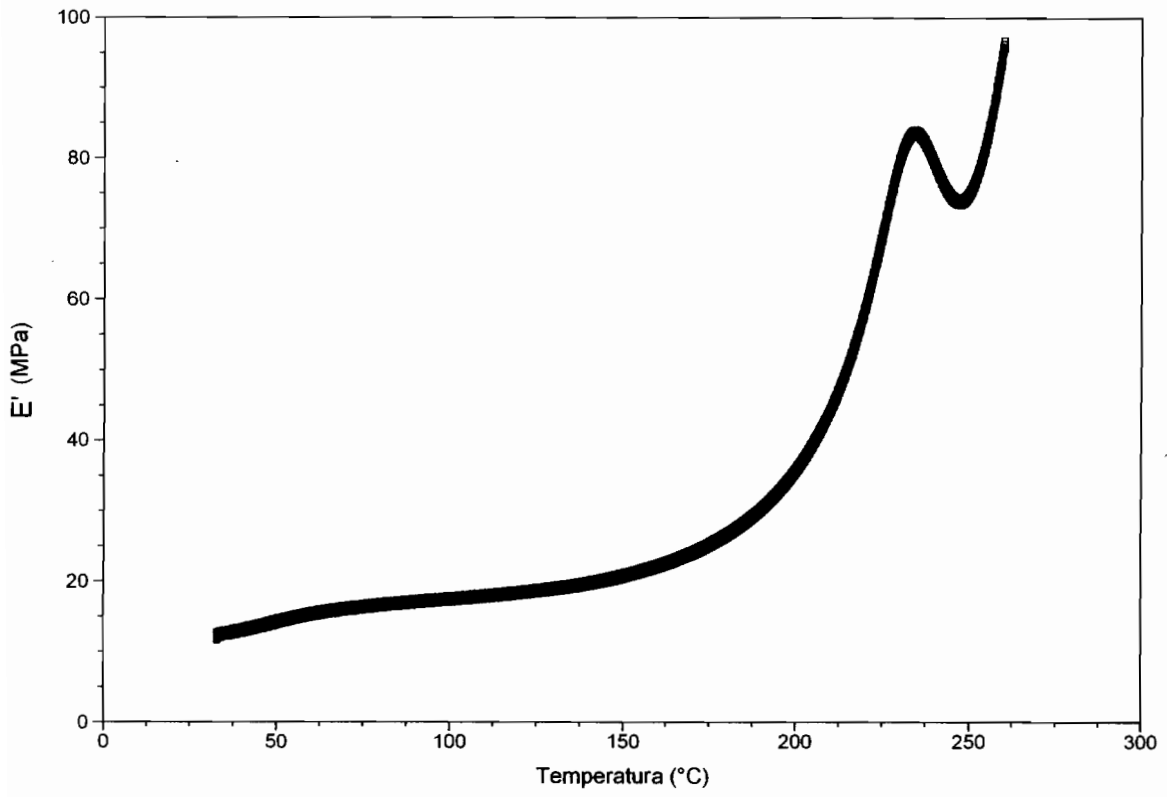


Fig. 2.