



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00949**

(22) Data de depozit: **06/10/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. 11/2017

(41) Data publicării cererii:
29/06/2012 BOPI nr. 6/2012

(73) Titular:
• **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.4 B, BL.21
B, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
CN 1542438 A; US 2689474

(54) **METODĂ DE AUTENTIFICARE A ELEMENTELOR DIN PIELE
VECHE PRIN CALORIMETRIE**



RO 127564 B1

1 Prezenta invenție se referă la o metodă de autentificare a elementelor din piele veche
2 prin calorimetrie cu scanare diferențială, cu aplicații la obiectele de patrimoniu precum și
3 altele, pentru identificarea unor falsuri din piele.

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

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

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

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

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

25 Din brevetul **CN 1542438 A** se cunosc o metodă și un dispozitiv pentru analiză, prin
26 care se determină coeficientul de contracție a pieilor în funcție de temperatură. Dispozitivul
27 constă dintr-o etuvă izolată, în care sunt introduse un suport de prindere și întindere al probei
28 din piele, prevăzut cu traductori de deplasare și temperatură, un încălzitor electric, ca gene-
29 rator de abur, o pompă de vacuum și un calculator. Metoda constă în montarea probei de
30 piele în suportul de prindere, pornirea generatorului de abur și măsurarea continuă a contrac-
31 ției probei în funcție de temperatură. Datele obținute sunt prelucrate și stocate în computer.

32 Din brevetul **US 2689474** se cunoaște un aparat cu care se determină coeficientul
33 de contracție a pieilor în funcție de temperatură. Aparatul constă dintr-un vas umplut cu un
34 lichid, de preferință apă, încălzit de la un arzător bunsen, alimentat cu gaz printr-un furtun,
35 de la un robinet comandat de un releu electromagnetic. În vas este cufundată în apă o ramă
36 metalică rigidă, adaptată să fie susținută de un panou dispus vertical. De capătul cufundat
37 al ramei este prinsă proba de piele printr-o clemă, și tensionată de celălalt capăt printr-un
38 mecanism gravitațional articulat pe panou. Printr-un sistem de pârghii este comandat un
39 întrerupător ce comandă releul prin care se alimentează lampa cu gaz. Pentru uniformizarea
40 temperaturii apei este folosit un agitator electric cu elice. Contractia probei cu o anumită
41 valoare determină decompensarea mecanismului gravitațional cu pârghii care acționează
42 întrerupătorul și taie alimentarea cu curent electric a releului și, implicit, stinge flacăra de gaz,
43 moment în care se citește și se notează temperatura de contractare, de la un termometru
44 scufundat în baie.

45 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în identificarea unor caracteristici
46 fizice, aflate în strânsă legătură cu vârsta probei din piele și, implicit, a autenticității sale, prin
47 analiză calorimetrică cu scanare diferențială (DSC).

RO 127564 B1

Metoda de autentificare a elementelor din piele veche prin calorimetrie, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că proba de piele este încălzită în aparatul de calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), de la temperatura camerei până la 260...300°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20°C/min, în atmosferă de azot, se înregistrează poziția minimumului endoterm și se constată că, pentru pieile vechi, poziția minimumului acestui efect endoterm are o valoare de $225 \pm 15^\circ\text{C}$, iar pentru pieile noi $250 \pm 10^\circ\text{C}$, se consideră o valoare de referință de 240°C , și se verifică: dacă proba prelevată prezintă un efect endoterm cu temperatura mai joasă decât această valoare, proba este dintr-o piele veche, iar dacă temperatura este peste această valoare, proba este dintr-o piele nouă.

Această invenție prezintă următoarele avantaje:

- cantitatea mică de probă necesară (2...5 mg), ceea ce reprezintă un mare avantaj la analiza obiectelor de patrimoniu;

- timp și efort minime de preparare a probei: practic se prelevează o probă dintr-o zonă neexpusă vederii (părți interioare), care se montează ca atare în aparat;

- timp de analiză redus: o măsurătoare durează 15...30 min;

- nu se folosesc reactivi, solvenți, iar gazul utilizat (azotul) este relativ ieftin și este consumat într-o cantitate mică;

- din temperatura punctului de topire a materialului se determină foarte clar dacă proba este o piele veche autentică sau un fals fabricat din piele nouă.

În continuare, se prezintă 2 exemple de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1 și 2, ce reprezintă:

- fig. 1, curba DSC tipică pentru o probă de piele veche;

- fig. 2, curba DSC tipică pentru o probă de piele nouă.

Exemplul 1. Acest exemplu descrie rezultatele experimentului DSC pentru o probă de piele veche de patrimoniu, coperta Bibliiei învățătoare, editată în 1732 la București (fig. 1). Se încălzește proba de la temperatura camerei până la 260...300°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20°C/min, în atmosferă de azot, și se înregistrează poziția minimumului endoterm, care apare la temperaturi de peste 200°C. Poziția minimumului este folosită drept criteriu de evaluare a unui obiect din piele. Astfel, se constată că pentru pieile vechi poziția minimumului acestui efect endoterm are o valoare de $225 \pm 15^\circ\text{C}$, iar pentru pieile noi, $250 \pm 10^\circ\text{C}$. Se alege o valoare de referință de 240°C , astfel încât, dacă un material prelevat dintr-un obiect de piele prezintă un efect endoterm cu temperatura mai joasă decât această valoare, materialul este fabricat dintr-o piele veche autentică. Dacă, însă, temperatura este peste această valoare, artefactul reprezintă un fals manufacturat dintr-o piele nouă.

După cum se observă în fig. 1, picul endoterm corespunzător topirii părții cristaline a materialului apare la $212,4^\circ\text{C}$, temperatură care se află sub valoarea de referință de 240°C . Se demonstrează astfel că această probă de piele este una veche, autentică.

Exemplul 2. Acest exemplu descrie rezultatele experimentului DSC pentru o probă de piele nouă, de vițel, tăbăcită cu extract vegetal de quebracho (fig. 2).

În fig. 2 se poate observa că temperatura punctului de topire este de $248,6^\circ\text{C}$, care este peste valoarea de referință de 240°C . Prin această metodă un artefact "istoric", fabricat dintr-o astfel de piele nouă, poate fi depistat foarte ușor ca fiind un fals.

În concluzie, conform invenției, autentificarea elementelor din piele veche se realizează prin calorimetrie cu scanare diferențială, respectiv, încălzirea eșantionului până la 260...300°C, cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20°C/min, în atmosferă de azot, înregistrarea temperaturii la care are loc topirea zonei cristaline a colagenului și compararea acestei temperaturi cu valoarea de referință de 240°C .

Metoda conform invenției se aplică în general pentru autentificarea elementelor din piele cu o vechime mai mare de 100 de ani.

RO 127564 B1

1

Revendicare

3

Metodă de autentificare a elementelor din piele veche prin calorimetrie, cu scanare diferențială prin încălzire, **caracterizată prin aceea că**, într-o primă fază, proba se încălzește de la temperatura camerei până la 260...300°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20°C/min, în atmosferă de azot, se înregistrează poziția minimumului endoterm, care apare la temperaturi de peste 200°C; poziția minimumului este folosită drept criteriu de evaluare a unei probei din piele, astfel, se constată că pentru pieile vechi poziția minimumului acestui efect endoterm are o valoare de $225 \pm 15^\circ\text{C}$, iar pentru pieile noi, $250 \pm 10^\circ\text{C}$, se alege o valoare de referință de 240°C și se verifică: dacă proba prelevată prezintă un efect endoterm cu temperatura mai joasă decât această valoare, proba este dintr-o piele veche, iar dacă temperatura este peste această valoare, proba este dintr-o piele nouă.

5

7

9

11

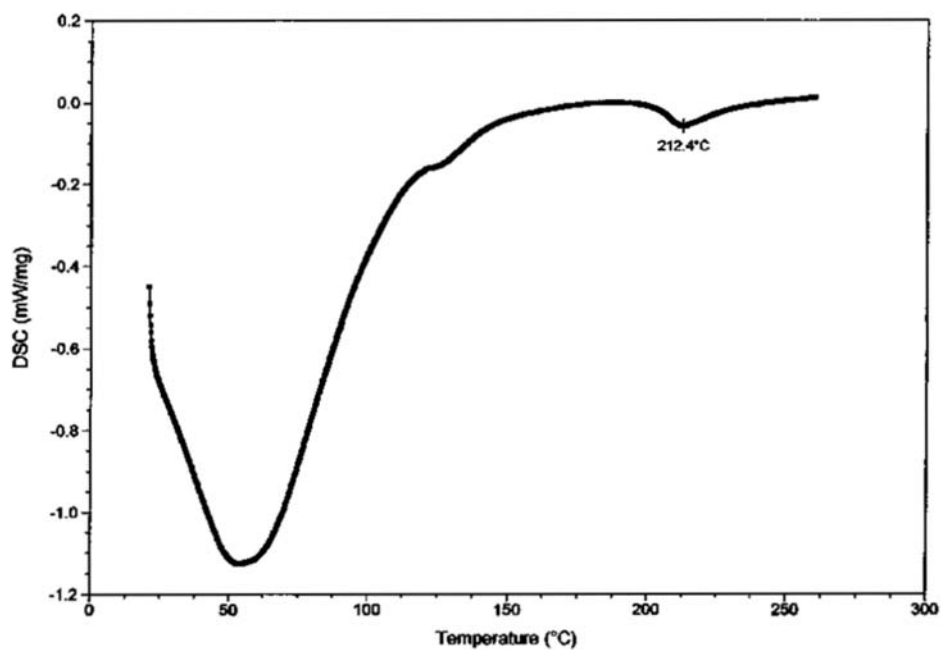


Fig. 1

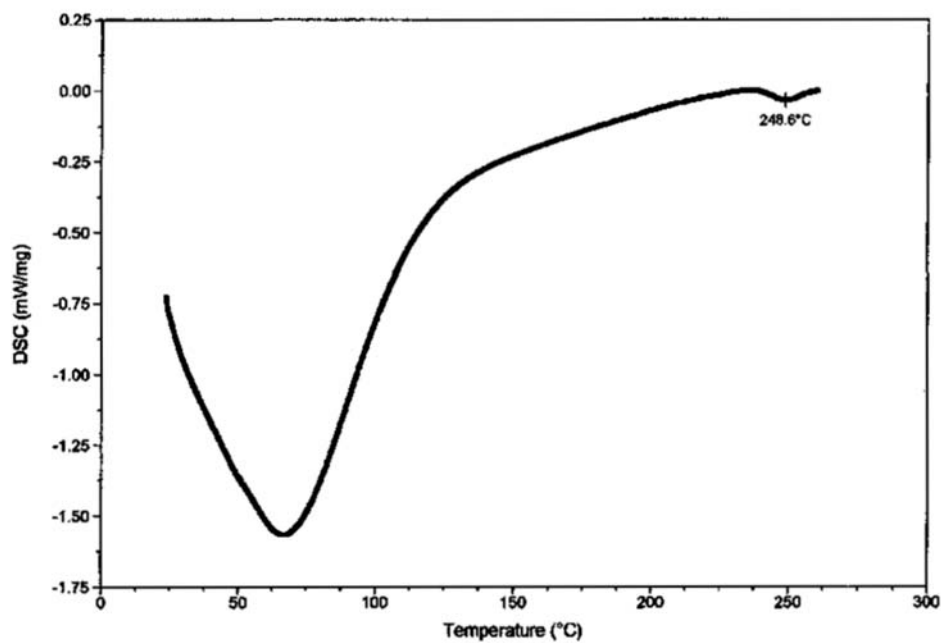


Fig. 2

