



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00949

(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 TEXTEILE 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 CALORIMETRIE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de autentificare a elementelor din piele veche și de identificare a falsurilor. Metoda conform invenției constă din încălzirea probei de la temperatura camerei până la 260...300°C, cu o viteză de încălzire de 3 ...20°C/min, în atmosferă de azot, cu înregistrarea poziției minimului endoterm care apare la 200°C și care este folosit drept criteriu de evaluare, astfel că, pentru pielea veche, are o valoare

de 225±15°C, iar pentru pielea nouă, de 250±10°C, și se alege o valoare de referință de 240°C, față de care se stabilește autenticitatea probei în funcție de temperatura la care apare efectul endoterm.

Revendicări: 1  
Figuri: 2



## METODĂ DE AUTENTIFICARE A ELEMENTELOR DIN PIELE VECHIE PRIN CALORIMETRIE

Prezenta invenție se referă la o metoda de autentificare a elementelor din piele veche prin calorimetrie cu scanare diferentia, 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.

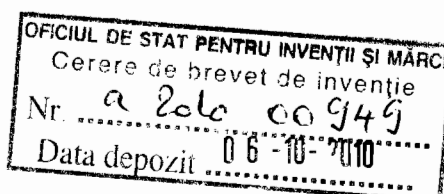
Astfel, se cunoaște metoda organoleptică de evaluare, care prezintă dezavantajul că este subiectivă, fiind limitată la capacitatea specialistului de a detecta vizual gradul de degradare, respectiv de a trage concluzii asupra autenticității unei piei vechi, după aspectul pielii, consistență, moliciune/rigiditate, 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 își propune să o rezolve invenția este realizarea unei metode eficiente de determinare a deteriorării unui obiect din piele cu o vechime mai mare de 100 ani și implicit a autenticității sale prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC).



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 pînă la 260 - 300°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20 °C/min, în atmosferă de azot și înregistrarea poziției minimumului endoterm, care apare la temperaturi de peste 200 °C; poziția picului 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±15 °C, iar pentru pieile noi 250±10 °C; se alege o valoare de referință de 240 °C, astfel dacă material prelevat dintr-un obiect de piele prezintă un efect endoterm cu temperatura mai joasă decît 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.

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 minim 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 minute.
- 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 figurile 1 și 2, care reprezintă:

- Figura 1 – Curba DSC tipică pentru o probă de piele veche.
- Figura 2 – Curba DSC tipică o probă de piele nouă.

**Exemplul 1.** Acest exemplu descrie rezultatele experimentului DSC pentru o probă de piele veche de patrimoniu, coperta Bibliei învățătoare, editată în 1732 la București (figura 1).

Se încălzește proba de la temperatura camerei pînă la 260 - 300°C cu o viteză de încălzire cuprinsă între 3 și 20 °C/min, în atmosferă de azot și înregistrarea poziției 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  $225 \pm 15$  °C, iar pentru pieile noi  $250 \pm 10$  °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 figura 1, picul endoterm corespunzător topirii părții cristaline a materialului apare la 212,4 °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 (figura 2).

În figura 2 se poate observa că temperatura punctului de topire este de 248,6 °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 pînă 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.

### Revendicări

Metodă de autentificare a elementelor din piele veche prin calorimetrie, cu scanare diferențială, caracterizat prin aceea că 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 înregistrarea poziției minimumului endoterm, care apare la temperaturi de peste 200 °C, poziția minimumului este folosită drept criteriu de evaluare a unui obiect din piele; se constată că pentru pieile vechi poziția minimumului acestui efect endoterm are o valoare de 225±15 °C, iar pentru pieile noi 250±10 °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.

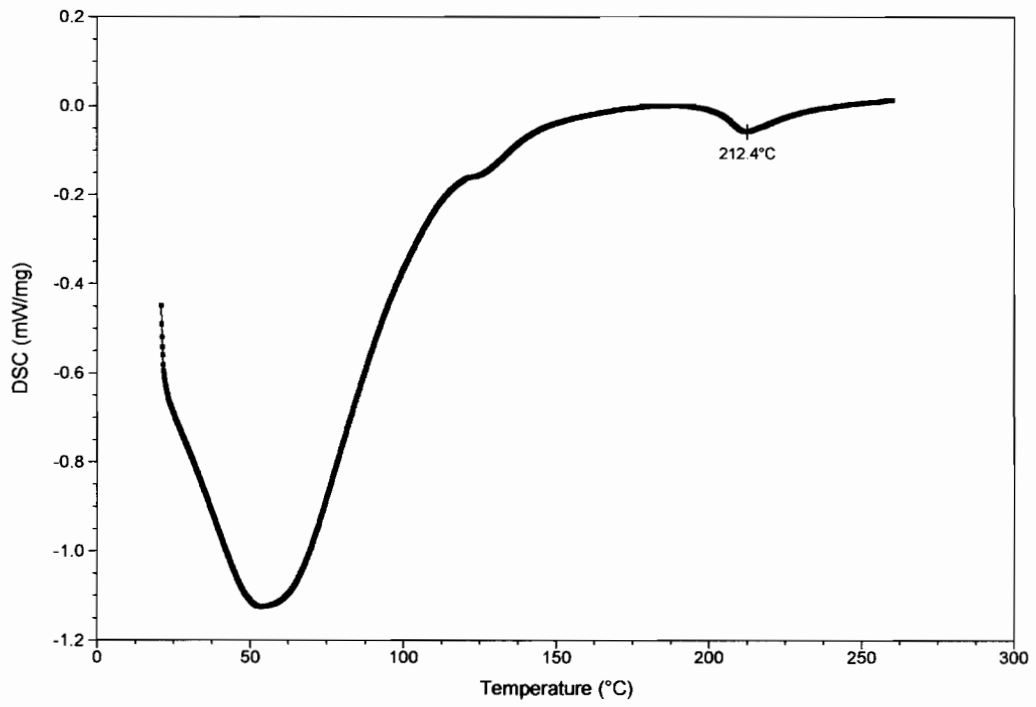


Fig. 1.

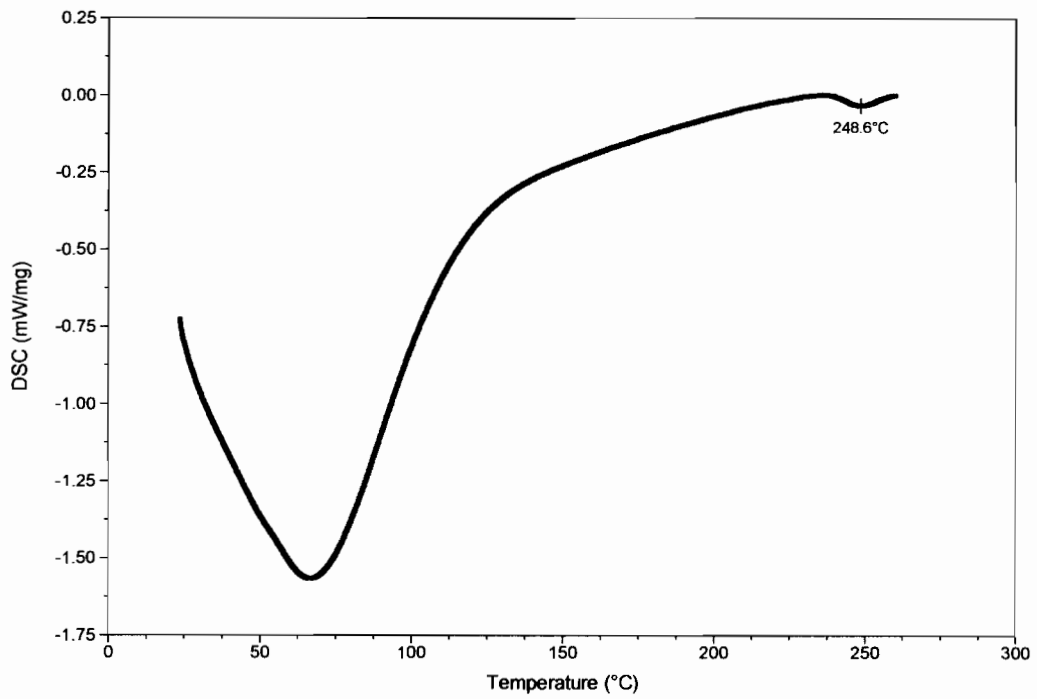


Fig. 2.