



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/02/2020** BOPI nr. **2/2020**

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

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

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**WO 2009040957 A1; RO 128466 B1**

(54) **GEL-PASTĂ PENTRU CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA  
SUPRAFEȚELOR CU MATRICE CALCAROASĂ,  
ȘI PROCEDU DE OBȚINERE ȘI DE APLICARE  
A ACESTUIA**



# RO 131218 B1

1 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  
3 retenția sulfatilor rezultați din procesele de degradare a suprafețelor monumentelor istorice din  
piatră calcaroasă, și la un procedeu de obținere și de aplicare a acestuia.

5 Procesele de degradare a suprafețelor cu matrice calcaroasă au loc din cauza prezenței  
în atmosferă a poluanților pe bază de sulf, printre care și dioxidul de sulf ( $\text{SO}_2$ ), poluanți rezultați  
7 de la motoarele cu ardere internă și din activitățile industriale și casnice.

9 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 [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ],  
11 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  
13 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  
15 materialelor din piatră.

17 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.

19 Curățarea pietrei este diferită în funcție de tipul și gradul de deteriorare ale acesteia.  
Tipurile de "murdărie" prezente pe piatră includ: funingine, fum, săruri filtrate, rugină și pete  
21 organice, produse de atacul chimic al poluanților din mediul înconjurător, de microorganisme  
și diverse acoperiri de tip vopsea, ceară etc. Fiecare metodă are avantajele și dezavantajele  
23 sale.

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

27 Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru curățarea suprafeței pietrei de monu-  
ment. Cererea de brevet de invenție **EP0127721 A2** prezintă un procedeu de restaurare a  
29 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, urmată de  
31 reexpunerea la dioxidul de carbon, cu reprecipitarea calciului în formă calcit. Dezavantajul  
acestui procedeu derivă din următoarele: se aplică numai la obiecte mici, ce pot fi imersate în  
33 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  
35 de calciu în soluție.

37 Documentul de brevet de invenție **WO 9638396 A1** 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  
39 soluții de sticlă lichid, soluții apoase de Fluaten (săruri ale acidului fluosilicic) și soluții de ester  
al acidului silicic pentru conservarea pietrelor îmbătrânite. Sticla lichidă este un material relativ  
41 ieftin, bazat pe ortosilicați ai metalelor alcaline, care se convertește în  $\text{SiO}_2$  și carbonați alcalini  
după aplicarea sa pe piatră, sub acțiunea dioxidului de carbon din aer. Gelul de silice rezultat  
43 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  
45 materialul de piatră. Responsabilă pentru acest lucru este viscozitatea mare a soluțiilor de sticlă  
lichidă. Cu toate acestea, metoda nu este recomandată de către experți deoarece împiedică  
47 respirația materialului de bază.

Cererea de brevet 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 care 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 cel al carbonatului și, prin urmare, reacția de schimb este însoțită de o dezintegrare a stratului sulfat. În plus, sulfatul de amoniu format se dovedește a fi de unică folosință, și are loc o nouă sulfatare în alte zone carbonice ale materialelor de piatră și, prin urmare, procesul de degradare reapare.

Documentul de brevet **EP0268880 A2**, care descrie un 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 document se aplică în special frescelor.

Documentul de brevet italian **IT21,706 A/85** propune compoziții pentru curățarea suprafețelor din piatră prin înlăturarea sulfatilor și formarea pe suprafețe a unei paste formate din carbonat 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 obținerea unui gel pastă pentru curățarea suprafețelor din piatră de sulfatii formați în timp îndelungat, care împiedică formarea acestora.

Gelul-pastă pentru curățarea suprafețelor din piatră, care constituie obiectul invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că este constituit din argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită. Procedul de obținere a acestuia 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 produsul final de culoare 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 sulfatii nesemnificativă, și proprietăți cromatice nemodificate.

Argila minerală filosilicatică este o argilă coloidală înalt-purificată, sintetică, având diferite tipuri de formulări. Din punct de vedere chimic, argila filosilicatică este un silicat de magneziu dublu hidratat, care constă 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 de 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  $\text{Ca}^{2+}$ , cât și pentru cei de  $\text{PO}_4^{3-}$ , odată cu compoziția chimică modificându-se și structura morfologică. Ionul OH- poate fi înlocuit de ioni fluorură, clorură sau carbonat, producând fluoroapatita sau cloroapatita.

# RO 131218 B1

1 Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:  
- la punerea în operă: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; conduce la curățarea  
3 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  
5 generează efluorescențe și împiedică formarea acestora; nu produce decolorări sau alte  
denaturări cromatice; suprafața tratată nu-și modifică porozitatea calcitului.

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

9 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  
11 ventilație slabă;

- îndepărtarea depozitelor de efluorescențe și, eventual, de ceară cu ajutorul unui  
13 fâțuitor;

- tratamentul se poate realiza prin aplicarea cu pensula a gelului-pastă direct pe  
15 suprafața pietrei.

Conform invenției, sulfatul de calciu solubil, de la suprafața tratată, trece prin argila  
17 filosilicatică ce 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  
19 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.

21 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

## **Exemplul 1**

23 Într-un vas din plastic se adaugă 50...100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă (1...3 g  
hidroxiapatită la 0,5...1 L de apă distilată,  $pH = 6,8...7,2$ ), peste care se adaugă sub agitare la  
25 300 rot/min 1...3 g de argilă minerală filosilicatică sub formă de pulbere mai fină, cu dimensiuni  
de 0,053 mm. Se continuă agitarea magnetică energică la 300 rot/min, la temperatura camerei,  
27 timp de 15 min. Se formează un gel-pastă alb-strălucitor, consistent, ușor de aplicat și stabil în  
timp. Se aplică apoi cu o pensulă un strat de 0,2 cm din gel-pastă pe suprafața unei probe de  
29 piatră calcaroasă. În mai puțin de 10 min gelul-pastă se usucă și se exfoliază de pe proba pe  
care s-a aplicat. Suprafața rămasă după exfoliere nu-și modifică proprietățile cromatice, și are  
31 o concentrație de sulfați nesemnificativă (de 0,034...0,009%).

# RO 131218 B1

## Revendicări

1. Gel-pastă pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită, pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă, **caracterizat prin aceea că** acesta conține 1...3 g argilă minerală filosilicatică sub formă de pulbere fină, cu dimensiunea particulei de 0,053 mm, în 50...100 ml hidroxiapatită suspensie apoasă. 1 3 5
2. Procedeu de obținere a unui gel-pastă pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are loc amestecarea hidroxiapatitei cu argila minerală filosilicatică pulbere fină, prin agitare energetică la 300 rot/min, la temperatura camerei, timp de 15 min, formarea unui gel-pastă alb-stralucitor, consistent, ușor de aplicat și stabil în timp, care se depozitează la temperaturi de 5...10°C. 7 9 11
3. Procedeu de aplicare a unui gel-pastă pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se desprăfuește mecanic suprafața cu o pensulă moale, sub ventilație slabă, pentru îndepărtarea depozitelor de eflorescențe și ceară, 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 min, după care stratul exfoliat se îndepărtează cu ajutorul unei pensule fine. 13 15 17 19 21



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 81/2020