



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00071**

(22) Data de depozit: **02/02/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2016 BOPI nr. **8/2016**

(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;**
• **FIERĂSCU RADU CLAUDIU,
STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18,
ROȘIORII DE VEDE, TR, RO;**
• **FIERĂSCU IRINA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 5, BL. PM60,
SC. A, AP. 48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3 BL. 59 ET. 1
SC. 3 AP. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BUNGHEZ IOANA RALUCA,
CARTIERUL GHIOSEȘTI NR. 268,
COMARNIC, PH, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**E. SASSONI, E. FRANZONI, "EVALUATION
OF HYDROXYAPATITE EFFECTS IN
MARBLE COSOLIDATION AND
BEHAVIOUR TOWARDS THERMAL
WEATHERING", BUILT HERIAGE, PP.
1287-1295, 2013; E. SASSONI E. FRAZONI,
G. W. SCHERER, S. NAIDU,
"CONSOLIDATION OF A POROUS
LIMESTONE BY MEANS OF A NEW
TREATMENT BASED ON
HYDROXYAPATITE", 12th INTERNATIONAL
CONGRESS ON THE DETERIORATION
AND CONSERVATION OF STONE
COLUMBIA UNIVERSITY, PP. 1-11, NEW
YORK, 2012; R. M. ION, R. C. FIERASCU, I.
FIERASCU, I. R. BUNGHEZ D.
TURCANU-CARUTIU, M. OPREANU Ș.A.,
"INNOVATIVE METHOD BASED ON
NANOMATERIALS FOR CULTURAL
HERITAGE CONSERVATION",
EUROINVENT, PP. 449-460, 2014**

(54) **COMPOZIȚIE DE CONSERVARE ȘI RESTAURARE
A SUPRAFETELOR MONUMENTELOR DIN MATRICE
CALCAROASĂ ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**



RO 131329 B1

1 Invenția se referă la o compoziție de conservare și restaurare a suprafețelor monu-
mentelor din matrice calcaroasă în procesul conservării și restaurării diverselor monumente
3 istorice din cretă.

5 Pentru conservarea suprafețelor construcțiilor aflate într-o anumită stare de degra-
dare, din cadrul monumentelor de patrimoniu, s-au propus diverse produse organice și anor-
ganice, în scopul îmbunătățirii proprietăților de rezistență, aderență, coeziune și impermea-
7 bilizare la apă.

9 Carbonații de calciu, în special calcitul (CaCO_3), ridică cele mai multe probleme în
conservarea și restaurarea lor, întrucât sunt foarte solubili în soluții acide, au vulnerabilitate
la atacul acizilor, în special a celor proveniți din apa de ploaie, și își modifică cel mai ușor
11 culoarea naturală. De aceea se impune un nou produs care să prezinte o solubilitate mult
mai mică decât calcitul sau gipsul (apărut în urma procesului de degradare), rezistență
13 mecanică și în medii acide, stabilitate în timp și la sărurile generate în urma poluării.

15 Se cunoaște utilizarea oxalatului de amoniu (NH_4)₂C₂O₄, pentru tratarea suprafețelor
de calcar, ce presupune transformarea *in situ* a calcitului în oxalat de calciu la suprafața
pietrei carbonatice. Se presupune că filmele de oxalat de calciu generate sunt mai stabile
17 în timp și mai puțin afectate de poluarea atmosferică (T. Dreyfuss, J. A. Cassar, **The
performance of an induced calcium oxalate surface on globigerina limestone, 12th
19 International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia
University, New York, 2012**).

21 Metoda are ca dezavantaje deteriorarea și crăparea filmului sub influența intempe-
riilor, și pătrunderea apei în zidăria monumentului, contribuind astfel la degradarea zidului
23 respectiv, apariția unui aspect cretos al suprafeței în prezența gipsului, a efectelor de
decolorare, modificarea pigmentilor din picturi datorită amoniacului.

25 Se cunoaște utilizarea dietil oxalatului (C_2H_5)₂C₂O₄ pentru tratamentul suprafețelor
monumentelor, acest produs având o adâncime de penetrare mai bună în comparație cu cea
27 a oxalatului de amoniu și o mai bună afinitate la substrat (C. Conti, I. Aliatis, M. Casati, C.
Colombo, M. Matteini, R. Negrotti, M. Realini, G. Zerbi **Diethyl oxalate as a new
29 potential conservation product for decayed carbonatic substrates, Journal of Cultural
Heritage, 15(3), 2014, 336-338**). Cu toate acestea, acest produs nu este agreat, în primul
31 rând datorită toxicității sale.

33 Cererea de brevet de invenție **WO 2002066400 A1** se referă la o compoziție de
restaurare incluzând un amestec format din 1...50% acid organic (acid oxalic, glicolic, maleic,
35 salicilic, tartric, acetic), 1...50% oxid metalic sub formă nanometrică (oxid de aluminiu, oxid
de titan, oxid de zinc, oxid de staniu, dioxid de siliciu, oxid de zirconiu, oxid de mangan și
37 oxid de magneziu, și chiar combinații ale acestora) și 0...5% plastifiant, pentru aplicare pe
suprafața pietrei în vederea obținerii unui nivel dorit de luciu. Acidul organic reacționează cu
carbonatul de calciu, formând oxalat de calciu, care umple golurile între particulele mari de
39 cristale de carbonat de calciu. Cristalele mari intensifică împrăștierea luminii și conduc la un
luciu inferior și un aspect ondulat. Agenții de dispersie utilizați în compozițiile prezente pot
41 include acizi poliacrilici și polifosfați.

43 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei procedeu și a
unei compoziții pentru conservarea și restaurarea unor suprafețe cu matrice calcaroasă care
conduce la o compactizare a suprafeței tratate prin creșterea până la dublare a densității
45 aparente.

47 Procedeul de obținere al compoziției de conservare înlătură dezavantajele de mai sus
prin aceea că amestecul este constituit din soluție de 23,5...22,5% ml CaCl_2 (0,05...0,075 M)
și 23,5...22,5% ml soluție $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,05...0,075 M), care se adaugă împreună, în picătură,
49 peste o soluție 53...55% ml NH_4Cl (0,112 M) în baie de gheață (1...4°C) sub agitare, agitare

RO 131329 B1

care continuă 1 h după adăugarea soluțiilor; soluția astfel obținută se păstrează timp de 24 h la rece (1... 6°C) până la cristalizare, după care se filtrează și se spală, rezultând un precipitat alb foarte fin, din care rezultă oxalatul de calciu trihidrat ce se păstrează în mediu apos. 50...30% oxalat de calciu trihidrat în mediu apos se combină cu HAp cernută cu o sită cu ochiuri de 30 μm, în proporție de 50...70% HAp, raportat la 100% amestec HAp-CaOx, și se omogenizează. Acest amestec se aplică prin pulverizare sau pensulare.	1
Noua compoziție asigură protecție la acțiunea poluanților atmosferici (lumină, umiditate, temperatură). Compoziția realizată prin prezenta invenție are la bază legarea electrostatică (și prin interacții van der Waals) dintre COT (cu sarcini pozitive) și HAp (cu sarcini negative) (F. Grases, A. Millan, A. Conte, Production of calcium oxalate monohydrate, dihydrate or trihydrate, A comparative study, Urol.Res.,1990, 18:17-20).	3 5 7 9 11
Oxalatul de calciu triclinic trihidrat (COT) sau caoxite ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $3 < x < 2,5$) este rareori observat, datorită instabilității sale. Acesta poate fi precursor al formării formelor mono- sau dihidrate, sau poate fi prima fază de cristal nucleat al oxalatului de calciu, ulterior fiind convertit în formă dihidrată, iar apoi la monohidrat.	13 15
Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:	17
- la punerea în operă:	17
- are o bună lucrativitate și adaptabilitate;	19
- se poate adapta stratului la care se raportează;	19
- conduce la compactizarea suprafeței tratate, prin creșterea până la dublare a densității aparente;	21
- după punerea în operă:	23
- realizează o consolidare eficientă a zonei de intervenție;	23
- nu generează fluorescențe;	25
- nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice;	25
- suprafața tratată are porozitatea doar ușor diminuată, iar acest lucru este limitat la porțiunea exterioară a granulelor de calciu;	27
- micro-structura superficială a cretei devine mai compactă, deoarece compozitul este mai dens decât calcitul;	29
- timpul mediu de absorbție a picăturilor de apă aplicate probelor a crescut semnificativ pe zonele tratate.	31
Structura policristalină a compozitului COT-HAp se prezintă ca mici agregate sferulitice de cristale cu formă aciculară sau plate (figura).	33
Compoziția și procedeul nu se găsesc în nicio indicație de literatură, întrucât COT este foarte greu de obținut, fiind extrem de instabil. Noi am reușit să stabilizăm această formă de oxalat de calciu prin menținerea lui în soluția „mumă” și prin adăugarea de HAp.	35
Spre deosebire de metodele anterioare de aplicare, compoziția din prezenta invenție se poate aplica pe suprafețe de piatră naturală de tip cretă, marmură, travertin. Aplicarea se face prin pulverizare sau pensulare a unui strat de material compozit format din oxalat de calciu trihidrat (caoxite - COT) și hidroxiapatită (HAp) cu formarea graduală a fosfatului de calciu, compoziție compatibilă din punct de vedere chimic, estetic și mecanic cu materialul de tip calcit din monumentele de cretă naturală. Spre deosebire de primele două forme ale oxalatului de calciu wevellitte (COM) și wedellitte (COD) care pot înlocui calcitul, COT este singura formă a oxalatului de calciu care nu înlocuiește calcitul și care servește drept substrat pentru creșterea locală și epitaxială a HAp, cu consolidarea și prezervarea suprafeței din cretă (calcit).	37 39 41 43 45
Înainte de aplicarea noului compozit, suprafața cretei se supune mai multor operații:	47
- desprăfuirea mecanică, operație care s-a realizat cu o pensulă moale, sub ventilație slabă;	49
- îndepărtarea depozitelor de ceară cu fălțuitorul;	

RO 131329 B1

1 - pulverizarea suspensiei de COT + HAp prin mișcări rotative, în cercuri succesive
de la stânga la dreapta și de sus în jos;

3 - uscarea porțiunii respective în aer liber.

5 S-a putut observa, pe de o parte, speciile create, dimensiunea acestora, dar și omo-
genitatea stratului de material compozit pulverizat pe mostra de cretă. Prin tratarea cu noul
7 compozit, volumul porilor ($0,017 \text{ cm}^3/\text{g}$) și suprafața specifică ($10,274 \text{ m}^2/\text{g}$) a cretei scad
ușor, ca dovadă a acoperirii vechilor pori și netezirea suprafeței tratate; astfel, volumul porilor
9 devine $0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$, iar suprafața specifică, $11,466 \text{ m}^2/\text{g}$. Creta tratată cu noul compozit are
densitate aparentă $2,64 \text{ g}/\text{cm}^3$, față de $1,8 \text{ g}/\text{cm}^3$ la creta netratată. Din punct de vedere fizico-
11 mecanic, noua compoziție se caracterizează printr-o rezistență la compresiune de 8 ori mai
mare ca a cretei simple netratate.

13 Figura reprezintă microgramele obținute prin microscopie optică a formării oxalatului
de calciu trihidrat (COT) (a), a înglobării particulelor de HAp de către COT (b), formarea CAT
dendritic pe suprafața cretei (c) și aspectul final al cretei tratate cu compozitul CaOx-HAp (d).

15 Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției:

Exemplu

17 300 ml soluție CaCl_2 $0,05 \dots 0,075 \text{ M}$ se adaugă peste 300 ml soluție $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 $0,05 \dots 0,075 \text{ M}$ și, împreună, se adaugă în picătură peste 700 ml soluție NH_4Cl ($0,112 \text{ M}$) în
19 baie de gheață ($1 \dots 4^\circ\text{C}$) sub agitare, agitare care continuă 1 h după adăugarea soluțiilor;
soluția astfel obținută se păstrează timp de 24 h la rece ($1 \dots 6^\circ\text{C}$), până la cristalizare, după
21 care se filtrează și se spală, rezultând un precipitat alb foarte fin, din care rezultă oxalatul de
calciu trihidrat, ce se păstrează în mediu apos. Se obțin aproximativ 2,9 g oxalat de calciu
23 trihidrat în 100 ml soluție apoasă.

25 7,1 g pulbere uscată de HAp se mărunțește într-un mojar, după care se macină până
la o finețe exprimată prin reziduu pe sita cu ochiuri de $30 \mu\text{m}$ de circa 30%. HAp se ames-
tecă cu soluția de oxalat de calciu trihidrat și se omogenizează prin amestecare. Compozitul
27 astfel obținut se caracterizează prin culoare alb-ușor gălbui și densitate aparentă:
 $1,66 \text{ g}/\text{cm}^3$.

RO 131329 B1

Revendicări

1. Compoziție pentru conservarea și restaurarea monumentelor din matrice calcaroasă pe bază de oxalat de calciu trihidrat și hidroxiapatită, **caracterizată prin aceea că** este constituită din 50...30% oxalat de calciu trihidrat în mediu apos, $pH = 7$ și 50...70% hidroxiapatită raportată la 100% amestec hidroxiapatită-oxalat de calciu trihidrat. 3 5
2. Procedeu de obținere a compoziției conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** un amestec dintr-o soluție de 23,5...22,5% ml $CaCl_2$ 0,05...0,075 M și 23,5...22,5% ml soluție $Na_2C_2O_4$ 0,05...0,075 M, se adaugă în picătură peste o soluție de 53...55% ml NH_4Cl 0,112 M în baie de gheață, sub agitare timp de 1 h după adăugarea soluțiilor; soluția astfel obținută se păstrează timp de 24 h la rece (1...6°C), până la cristalizare, după care urmează filtrarea și spălarea acesteia, rezultând un precipitat alb foarte fin, din care rezultă oxalatul de calciu trihidrat care se păstrează în mediu apos. 7 9 11 13
3. Procedeu de utilizare a compoziției din revendicarea 1 la aplicarea pe monumentele din matrice calcaroasă, **caracterizat prin aceea că** are loc desprăfuirea mecanică cu o pensulă moale, îndepărtarea depozitelor de ceară cu fălțuitorul, pulverizarea suspensiei de COT + HAp prin mișcări rotative, în cercuri succesive de la stânga la dreapta și de sus în jos, și uscarea porțiunii respective în aer liber. 15 17

