



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00071

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

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

(71) Solicitant:  
• 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 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

(54) COMPOZIȚIE DE CONSERVARE ȘI RESTAURARE A  
SUPRAFEȚELOR MONUMENTELOR DIN CRETĂ ȘI  
PROCEDUL SĂU DE REALIZARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție pentru conservarea și restaurarea unor suprafețe cu matrice calcaroasă, și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Compoziția conform invenției conține 50...30% oxalat de calciu trihidrat și 50...70% hidroxiapatită în mediu apos. Procedeu conform invenției constă în aceea că un amestec dintr-o soluție de  $\text{CaCl}_2$  și o soluție de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  se adaugă în picătură peste o soluție de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , în baie de gheață, sub agitare timp de 1 h; soluția rezultată se menține la temperatura de 1...6°C timp de 24 h, până la cristalizare, din care rezultă oxalat de calciu trihidrat,

care este stabilizat prin menținerea în mediu apos și adăugarea de 50...70% hidroxiapatită raportat la 100% amestec hidroxiapatită- $\text{CaO}_x$ , din care rezultă un compozit sub formă de agregate sferulitice de cristale cu formă aciculară sau plate, compatibile din punct de vedere chimic, estetic și mecanic cu suprafețele de tratat de tip calcit.

Revendicări: 4  
Figuri: 1



2

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2015 00071
Data depozit .... 07-02-2015 ..

## Compoziție de conservare și restaurare a suprafețelor monumentelor din cretă și procedeul său de realizare

Invenția se referă la o compoziție de conservare și restaurare a suprafețelor cu matrice calcaroasă (cretă) în procesul conservării și restaurării diverselor monumente istorice din cretă. Pentru conservarea suprafețelor construcțiilor aflate într-o anumită stare de degradare la unele monumente de patrimoniu s-au propus diverse produse organice și anorganice, în scopul îmbunătățirii proprietăților de rezistență, aderență, coeziune și impermeabilizare la apă.

Carbonații de calciu, în special calcitul ( $\text{CaCO}_3$ ), 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 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 mecanică și în medii acide, stabilitate în timp și la sărurile generate în urma poluării.

Se cunoaște utilizarea oxalatului de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 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 în timp și sunt mai puțin afectate de poluarea atmosferică [T. Dreyfuss, J.A. Cassar, The performance of an induced calcium oxalate surface on globigerina limestone, 12th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone Columbia University, New York, 2012]. Metoda are ca dezavantaje deteriorarea și crăparea filmului sub influența intemperiilor, pătrunderea apei în zidăria monumentului respectiv, contribuind astfel la degradarea zidului respectiv, apariția unui aspect cretos al suprafeței în prezența gipsului, apariția efectelor de decolorare, modificarea pigmentilor din picturi datorită amoniacului.

Se cunoaște utilizarea dietil oxalatului  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pentru tratamentul suprafețelor monumentelor, acest produs având o adâncime de penetrare mai bună în comparație cu cea 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 potential conservation product for decayed carbonatic substrates, Journal of



Heritage, 15(3), 2014, 336–338]. Cu toate acestea, acest produs nu este agreat, în primul rând datorită toxicității sale.

Brevetul de invenție WO2002066400 A1, Compoziție pentru restaurarea și prezervarea suprafeței și metodă de restaurare a acesteia, se referă la o compoziție de restaurare incluzând un amestec format din 1-50% acid organic (acid oxalic, glicolic, maleic, 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 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, ce umple golurile între particulele mari de 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 include acizi poliacrilici și polifosfați.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unei compoziții pentru conservarea și restaurarea construcțiilor, monumentelor din cretă cu suprafețe cu matrice calcaroasă (cretă), constituită în greutate din 50-30 % COT (pH 7) în apă și 50-70% hidroxiapatită, acesta din urmă având rol și de agent de dispersie.

Compoziția și procedeul de obținere se caracterizează prin aceea că este constituită din soluție de 23,5-22,5% ml  $\text{CaCl}_2$  (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 împreună se adaugă în picătură peste o soluție 53-55% ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,112 M) în baie de gheață (1 – 4 °C) sub agitare, agitare 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 microni, în proporție de 50-70% HAP raportat la 100% amestec HAP- $\text{CaO}_x$  și se omogenizează. Acest amestec se aplică prin pulverizare sau pensulare.

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, 4-20]. Oxalatul de calciu triclinic trihidrat (COT) sau caoxite ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )



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 forma dihidrată, iar apoi la monohidrat. Compoziția conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

la punerea în operă: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; se poate adapta stratului la care se raportează, conduce la compactizarea suprafeței tratate, prin creșterea până la dublarea densității aparente;

după punerea în operă: realizează o consolidare eficientă a zonei de intervenție; nu generează efuorescențe; nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice; suprafața tratată are porozitatea este doar ușor diminuată iar acest lucru este limitat la porțiunea exterioară a granulelor de calcit; micro-structura superficială a cretei devine mai compactă, deoarece compozitul este mai dens decât calcitul; timpul mediu de absorbție a picăturilor de apă aplicată probele au crescut semnificativ pe zonele tratate.

Structura policristalină a compozitului COT-HAP se prezintă ca mici agregate sferulitice de cristale cu formă aciculară sau plate (figura 1)

Compoziția și procedeul nu se găsesc în nicio indicație de literatură, intrucât COT este foarte greu de obținut el 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.

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).

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 ventilație slabă;
- 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;
- Uscarea porțiunii respective în aer liber.

S-a putut observa, pe de o parte, speciile create, dimensiunea acestora, dar și omogenitatea stratului de material compozit pulverizat pe mostra de cretă. Prin tratarea cu noul 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 devine ( $0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) și 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-mecanic, noua compoziție se caracterizează printr-o rezistență la compresiune de 8 ori mai mare ca a cretei simple netratate.

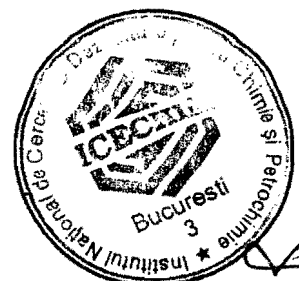
Figura 1, reprezintă microgramele obținute prin microscopie optică a formării oxalatului de calciu trihidrat (COT) (a), a înglobării particulelor de HAp de către COT (b), formarea CAT dendritic pe suprafața cretei (c) și aspectul final al cretei tratate cu compozitul CaOx-HAp (d).

*Exemplu de realizare:*

300 ml. soluție  $\text{CaCl}_2$  0,05-0,075 M se adaugă peste 300 ml. soluție  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,05-0,075 M și împreună se adaugă în picătură peste 700 ml. soluție  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,112 M) în baie de gheață ( $1 - 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sub agitare, agitare care continuă 1 h după adăugarea soluțiilor, soluția astfel obținută se păstrează timp de 24 h la rece ( $1 - 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 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. Se obțin aproximativ 2,9 g oxalat de calciu trihidrat în 100 ml soluție apoasă.

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 microni de circa 30%. HAp se amestecă cu soluția de oxalat de calciu trihidrat și se omogenizează prin amestecare.

Compozitul astfel obținut se caracterizează prin culoare alb-ușor gălbuie și densitate aparentă:  $1,66 \text{ g}/\text{cm}^3$ .



## Revendicări

1. Compoziție pentru conservarea și restaurarea construcțiilor (monumentelor) cu matrice calcaroasă (cretă) compatibilă din punct de vedere chimic, estetic și mecanic cu materialul de tip calcit din monumentele de cretă naturală caracterizată prin aceea că aceasta conține 50-30 % COT (pH 7) și 50-70% hidroxiapatită în mediu apos, aceasta din urmă având rol și de agent de dispersie.
2. Procedeu de obținere a compoziției conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că este constituită din soluție de 23,5-22,5% ml  $\text{CaCl}_2$  (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 împreună se adaugă în picătură peste o soluție 53-55 % ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.112 M) în baie de gheață (1 – 4 °C) sub agitare, agitare 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 micrometri, în proporție de 50-70% HAp raportat la 100% amestec HAp- $\text{CaO}_x$  și se omogenizează.
3. Procedeu de obținere a oxalatului de calciu trihidrat conform revendicării 2 caracterizat prin aceea că 23,5-22,5% ml  $\text{CaCl}_2$  (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 împreună se adaugă în picătură peste o soluție 53-55% ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0.112 M) în baie de gheață (1 – 4 °C) sub agitare, agitare 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.
4. Procedeu de utilizare și aplicare a compoziției conform revendicării 1 caracterizat prin desprăfuire mecanică cu o pensulă moale, sub ventilație slabă, îndepărtarea depozitelor de ceară cu fâștucitorul, 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.



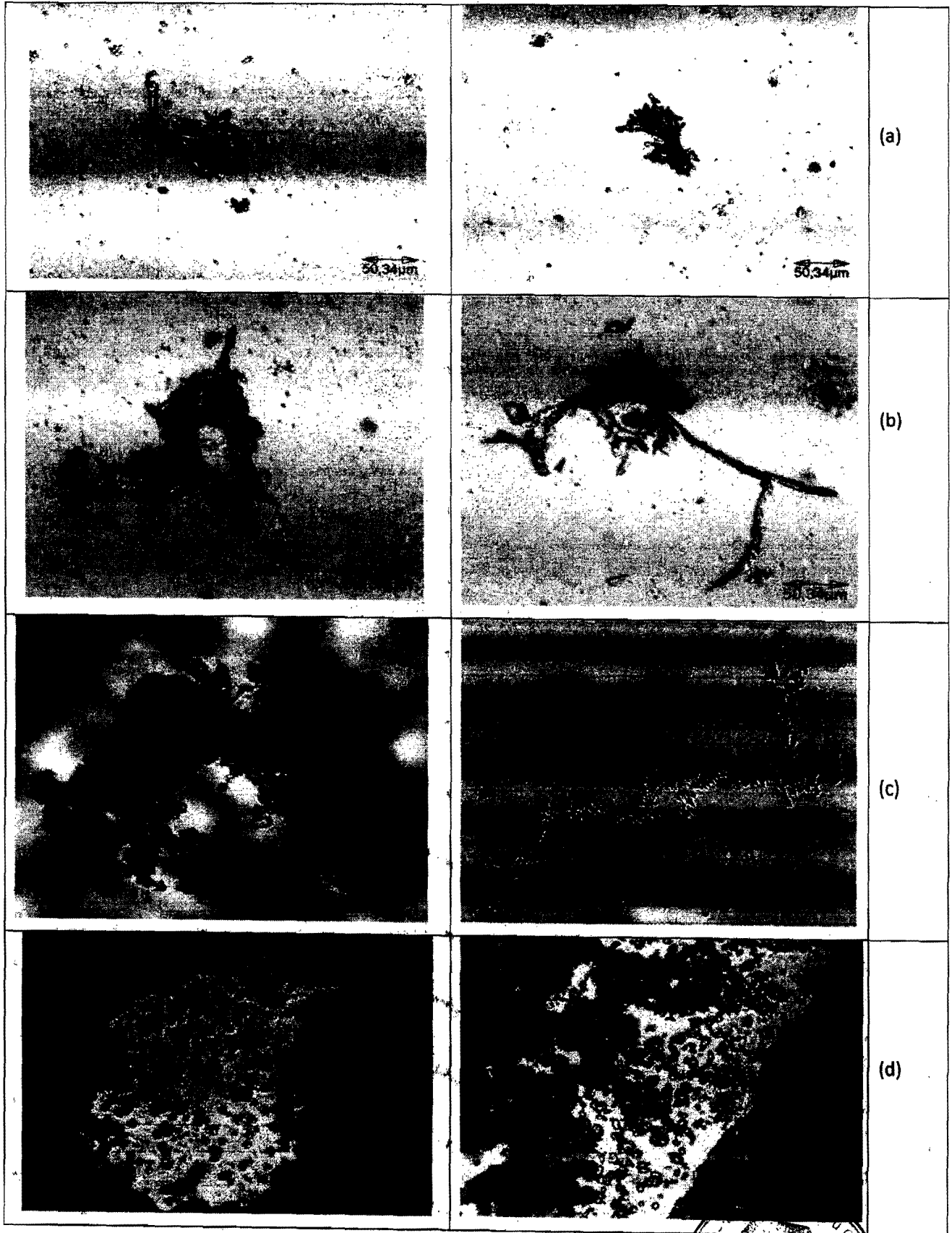


FIGURA 1

