



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2016 00946**

(22) Data de depozit: **29/11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. **3/2017**

(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
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**

(54) **COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU CURĂȚAREA ȘI
CONSOLIDAREA ELEMENTELOR ARHITECTURALE ALE
CLĂDIRILOR DE PATRIMONIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție și la un procedeu de curățare și consolidare a elementelor decorative deteriorate, cum sunt stucaturile și elementele de fațadă, cu reconstruirea aspectului inițial al acestor elemente. Compoziția conform invenției conține:

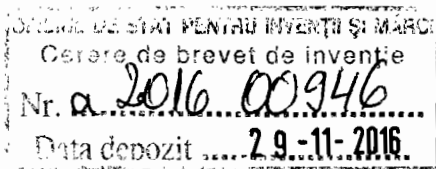
a. o cantitate de 1...4 g dioxid de titan, dizolvată în 100 ml de apă, 50...100 ml hidroxiapatită suspensie tip I, 1...4 g pulbere de argilă minerală filosilicatică cu dimensiuni cuprinse între 0,03...0,053 μm, agitată timp de 60 min, cu obținerea unei paste albe strălucitoare, consistentă;

b. o cantitate de 1...4 g TiO₂, 2,5 g pulbere uscată de hidroxiapatită mărunțită într-un mojar până la o granulație de 30...70 nm și amestecată cu 1...4 g de

argilă filosilicatică sub formă de pulberi cu o granulație de 0,03...0,053 μm, omogenizată prin amestecare, după care se adaugă în 50...100 ml apă distilată cu agitare la 300 rot/min la temperatura camerei, până se obține o pastă. Procedeu conform invenției constă în desprăfuirea mecanică cu o pensulă moale, sub ventilație slabă, a suprafeței care urmează să fie recondiționată, îndepărtarea depozitelor de ceară cu fălțuitorul, aplicarea, cu pensula sau cu șpaclul, a unui strat de 0,2 mm prin două aplicări, urmată de uscarea în aer timp de 12 h.

Revendicări: 3





7

Compoziție și procedeu pentru curățarea și consolidarea elementelor arhitecturale ale clădirilor de patrimoniu

Prezenta invenție se referă la o nouă rețetă a unei compoziții de curățare și consolidare a elementelor decorative - stucaturi și ornamente de fațadă-, cu reconstituirea aspectului inițial al elementelor ornamentale deteriorate. Compoziția conține un amestec de dioxid de titan, hidroxiapatită și argilă silicatică care dizolvate în apă, se poate aplica de la simplele tencuieli de parament, la picturile murale.

Monumentele construite din piatră reprezintă o parte importantă a patrimoniului istoric și cultural, și pentru a se evita pierderea irecuperabilă a acestei moșteniri culturale sunt necesare studii care să evalueze corect procesele de degradare și să propună soluții corecte și viabile de conservare. Procesul de restaurare a ornamentelor începe cu identificarea elementelor problema. În funcție de materialul din care este realizat ornamentul de restaurat se aplică metode diferite.

Problemele de curățare a pietrei și a altor suprafețe poroase sunt numeroase în funcție de tipul pietrei, tipului și gradului de deteriorare a acesteia. Caracterul general și sursa de murdărie pe piatră trebuie să fie determinate pentru a le îndepărta în cel mai eficient și cel mai puțin dăunător mod. Tipurile de "murdărie" includ funingine, fum, săruri filtrate, rugina și pete organice, produse de atac chimic de la poluarea aerului, micro-organisme și diverse acoperiri aplicate de vopsea, ceara, etc. murdăria persistentă poate fi tratată într-o varietate de moduri inclusiv curățarea chimică și abrazivă.

În general, toate procedurile de curățare a pietrei, încearcă să maximizeze puterea de curățare diminuând în același timp atacul fizic și chimic care poate duce la degradarea în continuare a pietrei.

Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru curățarea pietrei de monument.

Brevetul de invenție EP0127721 A2 prezintă un procedeu de restaurare a monumentelor din piatră sau materiale similare care constă în înlăturarea sulfatului prezent în piatra deteriorată cauzat de poluanții din aerul urban, eliberând ionii de calciu din piatra originală urmat de re-expunerea la dioxidul de carbon, în scopul re-precipitării calciului în formă calcit.

Brevetul de invenție WO9638396 prezintă o soluție prin care este realizată protecția și prezervarea pietrei, posibil cu o structură deja atacată. Astfel, soluții de sticlă de apă, soluții apoase de Fluaten (= săruri ale acidului fluosilicic) și soluții de ester al acidului silicic sunt utilizate pentru conservarea pietrelor îmbătrânite. Apa de sticlă este un material relativ ieftin bazat pe ortho silicați ai metalelor alcaline care convertește după aplicare de către dioxidul de carbon din aer în SiO_2 și carbonați alcalini. Gelul de silice rezultat înconjoară suprafața de piatră



și oferă protecție la atacul atmosferei. Reacția de conversie are loc foarte rapid, astfel încât nu există adâncimi de penetrare mari ale soluției în materialul de piatră. Responsabil pentru acest lucru este vâscozitatea mare a soluțiilor de sticlă de apă. Prin urmare, protecția suprafeței este vizibilă doar de câțiva milimetri adâncime. Carbonații alcalini formați simultan apar în cantități relativ mari și reprezintă un produs hidrosolubil nedorit. O evaluare pozitivă a acestei sări ca un conservant al pietrei nu este găsit în literatura de specialitate. Cu toate acestea, această metodă nu este în mod necesar recomandată de către experți deoarece împiedică orice respirație a materialului de bază. Este format un material hidrofob ca un strat de suprafață care este apoi arată o abraziune mai mare decât înainte. Un conservant pe o perioadă de mai mult de aproximativ 20 de ani, nu este posibil în acest fel.

Brevetul **EP0189866A1**: Compoziție pentru curățarea prin desulfatare a suprafețelor din piatră carbonatică prezintă un amestec dintr-un material schimbător de anioni (de exemplu, o rășină schimbătoare de anioni) cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu și opțional cu diverși aditivi etilenoxid, glicerina, toate acestea având dezavantajul incompatibilității cu substraturile pe care se aplică și a potențialei toxicități.

Brevetul **EP0210603A2** conține o compoziție bazată pe rășini schimbătoare de ioni în amestec cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu, pentru îndepărtarea sulfatilor și pentru curatarea reziduurilor de materiale de proteine.

Brevetul **EP0450539A2** descrie un procedeu de curățare matrici poroase hidrofile, cum ar fi suprafețele de perete sau de opere de artă, care cuprinde tratarea suprafețelor care urmează să fie curățate cu sisteme eterogene disperse stabilizate cu substanțe amfifile sau cu sisteme eterogene, compuse din agregate moleculare ale substanțelor amfifile dispersate într-un mediu apos sau în soluții: micelle electroliti apoși, emulsii, micelle, vezicule sau microemulsii.

Brevetul **EP0723820A1** se referă la un procedeu pentru curățarea unei suprafețe de piatră și pentru umectarea suprafața de curățat. Metoda include un strat de umidificare aplicat pe suprafața pentru un interval de timp prestabilit și apoi îndepărtat, iar suprafața a curățarea prin periere a suprafeței. Stratul de umectare se aplică sub formă de comprese aplicate pe suprafața prin intermediul unui suport din material vegetal sau din fibre minerale. Compressa este umezită, în scopul de a menține o viteză constantă de umiditate în stratul supus dezumidificării. Compressa are un circuit de alimentare cu apă pentru alimentarea cu apă și aditivi. Această metodă are dezavantajul dificultății de utilizare la înalțimi mari ale cladirilor iar prezența apei nu face decât să intensifice dezvoltarea populațiilor de microorganisme.

Brevetul **WO1995019326A1** prezintă o compoziție bazată pe sepiolit micronizat, procedeu de preparare și aplicare pentru curățarea și restaurarea clădirilor și monumentelor: Compoziția este o suspensie apoasă care conține substanțial 10-50% în greutate dintr-un silicat hidratat de magneziu, cu o puritate minimă de 60% sepiolit, restul 50-90% constând în principal din apă, incluzând opțional la 0,1 la 20% în greutate produse tensioactive, agenți de sechestrare și / sau



fibre naturale organice. Dezavantajele acestei metode decurg din utilizarea substantelor tensioactive.

Brevetul 131128 A0, se referă la o compoziție pe bază de argilă minerală filosilicatică și hidroxiapatită pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă (cretă) prin retenția sulfatilor rezultați din procesele de degradare a suprafețelor monumentelor istorice din cretă, procese ce au loc datorită prezenței în atmosferă a substanțelor pe bază de sulf printre care și dioxidul de sulf (SO_2), rezultate din utilizarea continuă a combustibililor în activitățile industriale și casnice. Argilele filosilicatică hidratate contin aluminiu, și uneori cantități variabile de fier, magneziu, metale alcaline, pământuri alcaline, și alți cationi.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea TiO_2 (rutil, cu dimensiune de particulă 200 nm, cu rol de fotocatalizator de curățare a suprafeței) în amestec cu hidroxiapatita (HAp), ca un strat protector nou pentru roci calcaroase, cu scopul de a reduce coroziunea acidă din rocă și de a consolida roca erodată fizic și cu o argilă minerală filosilicatică, ca agent de îngroșare a compoziției.

Argila minerală filosilicatică este un silicat de magneziu dublu hidratat ce formează geluri tixotrope, stabile la căldură, clare și incolore când sunt dispersate în apă, de obicei în concentrație 2%. Este o argilă gonflabilă care adsorbe 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.

Dioxidul de titaniu (TiO_2) absoarbe lumina ultravioletă, este un foarte bun fotocatalizator, și catalizează degradarea poluanților organici cum ar fi algele, hidrocarburile aromatice polinucleare, formaldehidele și oxidului de azot (NO_x) sub influența luminii ultraviolete.

Hidroxiapatita, conține în structura sa numeroși ioni substituți atât pentru ionii de Ca^{2+} cât și pentru cei de 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.

Compoziția și procedeul de obținere se caracterizează prin aceea că este constituită din: o suspensie apoasă de TiO_2 (100 nm dimensiune) 1 - 4 g. este amestecată cu 1-5 g argilă filosilicatică uscată 4h la 25 - 40 °C pentru eliminarea umezelii, și ulterior cu 50-100 ml hidroxiapatită suspensie tip I, sub agitare timp de 60 minute, după care se obține o pastă Acest amestec fie se prepară in situ și până în momentul utilizării (1 h) se păstrează în vase de polipropilenă la frigider, fie se aplică prin pensulare direct pe suprafață din piatră curățată în prealabil de praf și efluorescențe. Compoziția aplicată acoperă eventualele fisuri, crevase și goluri din structura suprafeței și asigură o curățenie îndelungată prin efectul de fotocatalizator al dioxidului de titan existent în compoziție.

Compoziția conform invenției, prezintă următoarele avantaje:



la punerea în operă: are o bună lucrativitate și adaptabilitate; conduce la curățarea suprafeței tratate, inclusiv a unor suprafețe cu formă neuniformă (colțuri, zone ascunse, cavitati); se poate amesteca cu oricare din pigmentii anorganici din trusa Kremer, de natură anorganică, fiind compatibila cu acestia.

după punerea în operă: realizează o conservare eficientă a zonei de intervenție; nu generează efuorescențe; nu produce decolorări sau alte denaturări cromatice; suprafața tratată nu își modifică porozitatea calcitului. Se aplică pentru toate categoriile de suprafețe cu zugrăveli în ulei, aflate într-un stadiu anume de degradare, se impun operațiuni specifice procedurilor de restaurare artistică, precum: îndepărtarea stratului de praf și reziduuri biologice, consolidări de profunzime a desprinderilor la nivelul tencuielilor și a stucaturilor; refacerea suportului de zidărie; chituirea fisurilor și a micilor lacune; refacerea elementelor lipsă în decorul stuc; curățarea întregii suprafețe, îndepărtarea murdăriei aderente și a verniurilor îmbătrânite, vernisarea selectivă pentru reglarea strălucirii stratului protector.

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 două modalități:

1. Compoziția de dioxid de titan (rutil) - argilă filosilicatică - hidroxiapatită se aplică cu pensula pe suprafață de piatră, compoziția fiind compatibilă din punct de vedere chimic, estetic și mecanic cu materialele din monumente.

Înainte de aplicarea noului compozit, suprafața prelucrată se supune mai multor operații:

Desprăfuirea mecanică, operație efectuată cu o pensulă moale, sub ventilație slabă;

Îndepărtarea depozitelor de ceară cu fâșuietorul;

Aplicarea cu pensula a compoziției dioxid de titan (rutil) - argilă filosilicatică - hidroxiapatită direct pe suprafața de curățat și consolidat.

Finisarea suprafeței cu o perie sau prin abraziune cu materiale adecvate.

2. prin aplicare cu spaclu -

Avantajul acestei compozitii constă în faptul că umple golurile, se pot reconstitui formele neregulate ale suprafeței, curată de impurități suprafața inclusiv de alge, nu decolorează suprafața, este compatibilă cu pigmentii din trusele de pigmenti Kremer, este ușor de aplicat.

Se dau în continuare exemple de aplicare ale invenției.

Exemplul 1

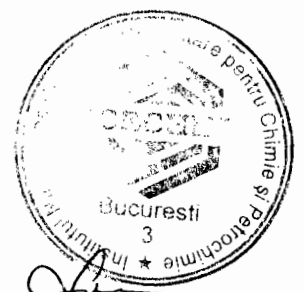
Intr-un vas se adaugă 1-4 grame dioxid de titan (rutil) în 100 ml apă și se agită ușor (300 rotații/min), se adaugă 50-100 ml hidroxiapatita tip I, peste care se adaugă sub agitare la 300 rotații/minut 1-4 grame de argilă minerală filosilicatică la 40 °C sub formă de pulbere cu dimensiuni de 0,030-0.053 microni. Se continuă agitarea magnetică energetică cu 300 rotații/minut la temperatura camerei timp de 60 minute. Se formează o pastă alb strălucitoare consistentă, ușor



de întins și stabilă în timp. Se aplică cu o pensulă un strat de 0,2 cm din pasta preparata peste o suprafață de perete, sau cu un spaclu in functie de dimensiunea si forma suprafeii de curatat si consolidat. In mai puțin de 10 minute, această compoziție se usucă și capătă un aspect alb-strălucitor.

Exemplul 2

Intr-un vas se adaugă 1-4 grame dioxid de titan (rutil) în 100 ml apă și se agită ușor (300 rotații/min), se adaugă 2,5 g hidroxiapatita sub forma de pulbere fina 30-70 nanometri, peste care se adaugă sub agitare la 300 rotații/minut 1-4 grame de argilă minerală filosilicatică la 40 °C sub formă de pulbere cu dimensiuni de 0,030-0.053 micrometri. Se continuă agitarea magnetică energetică cu 300 rotații/minut la temperatura camerei timp de 20 minute, după care se adaugă în 50-100 ml apă distilată și agitare la 300 rotații/minut la temperatura camerei până ce se obține o pastă alb stralucitoare consistentă, ușor de întins și stabilă în timp. Se poate aplica cu o pensulă un strat de 0,2 cm din compozitia preparata peste o suprafață de perete, sau cu un spaclu in functie de dimensiunea si forma suprafeii de curatat si consolidat. In mai puțin de 10 minute, această compoziție se usucă și capătă un aspect alb-strălucitor.



Compoziție și procedeu pentru curățarea și consolidarea elementelor arhitecturale ale clădirilor de patrimoniu

Revendicări

1. Compoziție pentru curățarea și consolidarea stucaturilor și decoratiunilor de fatada caracterizată prin aceea că aceasta conține 1-4 grame dioxid de titan în 100 ml apă, 50-100 ml hidroxiapatită suspensie tip I, 1-4 g pulbere argilă minerală filosilicatică cu dimensiuni de 0.03-0,053 micrometri, agitată timp de 60 minute, cu obținerea unei paste albe strălucitoare, consistentă, ușor de aplicat.
2. Compoziție pentru curățarea și consolidarea stucaturilor și decoratiunilor de fatada caracterizată prin aceea că aceasta conține 1-4 g dioxid de titan, 2,5 g pulbere uscată de HAp mărunțită într-un mojar, macinată până la o finete de 30-70 nanometri de circa 30% și amestecată cu 1-4 grame de argilă filosilicatică sub formă de pulbere fină de 0,03-0,053 micrometri, omogenizată prin amestecare, după care se adaugă în 50-100 ml apă distilată și agitare la 300 rotații/minut la temperatura camerei până ce se obține o pastă.
3. Procedeu de utilizare și aplicare a compoziției conform revendicării 1 și 2 caracterizat prin desprăfuire mecanică cu o pensulă moale, sub ventilație slabă, îndepărtarea depozitelor de ceară cu fâștuc, aplicarea unui strat de 0.2 mm, prin două aplicări, cu pensula sau spaclu, ședere în aer 12 ore. Utilizarea compoziției este adecvată tuturor suprafețelor inclusiv suprafețelor neuniforme și forme neregulate.

