



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00949

(22) Data de depozit: 16/11/2017

(41) Data publicării cererii:
30/07/2018 BOPI nr. 7/2018

(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

(54) COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU RESTAURAREA
SUPRAFEȚELOR PICTURALE AFECTATE DE SĂPUNURI
METALICE

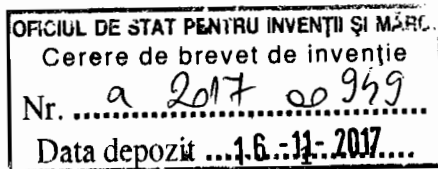
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție utilizată pentru restaurarea suprafețelor picturale afectate de formarea de săpunuri metalice, la un procedeu de obținere și de aplicare a compoziției. Compoziția, conform invenției, este constituită din 0,6...1,18% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 0,66...0,78% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 98...98,9% faujasit sub formă de pulbere fină cu dimensiuni 0,053...0,1 μm , apă deionizată și NH_4OH pentru reglarea pH la 9...10. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea componentelor în soluție apoasă și adăugarea pulberii fine de faujasit la temperatura de 40°C, amestecul se agită

timp de 1,5 h cu menținerea la pH 9...10 prin adăugarea de hidroxid de amoniu, rezultând un precipitat care, după filtrare, spălare și uscare se macină la dimensiunea de 74...80 μm , pulberea rezultată fiind introdusă în cantități de câte 10 g în săculeți de pânză. Procedeu, conform invenției, constă în aplicarea compoziției astfel ambalată peste stratul afectat de săpun metalic al unei picturi, cu menținere timp de 30 min.

Revendicări: 3





18

COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU RESTAURAREA SUPRAFEȚELOR PICTURALE AFECTATE DE SĂPUNURI METALICE

Prezenta invenție se referă la o compoziție bazată pe hidroxiapatită sintetizată în matrice zeolitică nanocristalină de tip Y - faujasit, utilizată pentru curățarea și restaurarea picturilor afectate de formarea săpunurilor metalice, procedeul de obținere și de aplicare a compoziției. Săpunurile metalice sunt reprezentate de sărurile metalice ale acizilor grași, ce induc eflorescență, au un aspect optic pufos, pulverulent, ca o "floare" de suprafață, și se formează în mod obișnuit prin îmbătrânirea uleiului utilizat în pictură. În funcție de compoziția vopselei, acizii grași prezenți în ulei (acid palmitic, stearic și azelaic) pot forma carboxilați metalici cu ionii metalici prezenți în pigmenți sau în alte componente picturale care conțin metale. Săpunul metalic este format din săruri de acizi grași care conțin calciu, stronțiu, bariu, radium, beriliu sau magneziu. Compoziția se identifică în faza lichidă, gel, pulbere, emulsie, cremă, spumă sau pastă. Săpunurile metalice reprezintă una din cauzele recent descoperite în procesul de degradare al picturilor, prin transformarea acizilor grași (acizi palmitic, stearic și azelaic) din compoziția uleiului de în, prezent în vopselele de pictură, în carboxilați ai metalelor (așa-numite săpunuri metalice) ca urmare a reacției dintre metalele conținute în pigmenții stratului pictural și liantul picturii. Formarea și cristalizarea săpunurilor metalice în straturile de vopsea pe bază de ulei reprezintă o problemă importantă în procesul de conservare al picturilor în ulei. În ultimele decenii, conștientizarea și identificarea fenomenelor de degradare induse de săpunurile metalice în picturi a crescut enorm. Se estimează că aproximativ 70% din picturile din colecțiile muzeale sunt afectate de prezența săpunurilor metalice. Transparența sporită a vopselei, reziduurile de culoare albă insolubile, agregatele mici care deformează suprafața vopselei, precum și vopselele sensibile la apă și picăturile care apar constituie câteva dintre exemplele cele mai des de defecte în straturile picturale cauzate de formarea săpunurilor metalice. Săpunurile metalice includ săruri de plumb, de zinc și sunt vizualizate prin bucăți de material alb strălucitor, sub formă de globule sferice albe, uneori asemănătoare cu ouă de insecte, ce se adună sub suprafața picturii. Când se formează săpunuri metalice la stratul de bază al unei picturi, opera de artă se poate exfolia și se distruge. Prin introducerea albului de zinc la mijlocul secolului al XIX-lea, ca alternativă la albul de plumb pentru vopsea, s-a constatat că prezența zincului la baza unui tablou, face ca opera de artă să fie deosebit de vulnerabilă la formarea săpunului metalic. De aceea se impune o nouă compoziție de curățare și reconstituire a aspectului inițial a picturilor deteriorate de săpunurile metalice, printr-o metodă ce se poate aplica de la simplele tablouri în ulei

până la picturile murale. Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru restaurarea straturilor picturalele:

În lucrarea „**Rețentia ionilor metalici cu apatite sintetice prin metoda coloanelor de schimb ionic**”, s-a demonstrat că prin folosirea hidroxiapatitei, ionii metalici se pot reține în ordinea: $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+}$. În lucrarea „**An Investigation into the Viability of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings**” este tratată eliminarea eflorescentelor din săpun de plumb cu acidul etilen-diaminotetraacetic (EDTA), care reține ionii de plumb și saturează suprafața unui film de vopsea și reface transparența inițială. Picturile tratate anterior prin această metodă nu prezintă semne de reapariție a săpunurilor metalice și pare a fi o opțiune viabilă de tratament pe termen lung. Cu toate acestea, această metodă are câteva dezavantaje: utilizează un compus organic (ce poate favoriza creșterea populațiilor de microorganisme), se aplică la pH acid (ceea ce poate induce procesele degradative ale pigmentilor din pictură) și utilizează plasturi pe bază de metilceluloză (care de asemenea poate contribui la dezvoltarea microbiologică la nivelul picturii). În brevetul **RU1702613**, este descrisă o compoziție de polimeri pentru restaurarea lucrărilor de artă din piatră (gips și ceramică) cu proprietăți anti-algale. Este vorba de un amestec catapol din dimetilbenzilamonilorida (catamine) și un copolimer de vinilpirolidonă (85-89 moli) și acid crotonic (11-15 moli), cu un raport copolimer: catamine 3:7. Polimerul Catapol are o acțiune antiseptică antimicrobială cu spectru larg, eficientă împotriva bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative, inclusiv asupra celor rezistente la antibiotice. Această compoziție pentru restaurare, prezintă dezavantajul că fiind de natură polimerică este supusă în timp la diverse procese de degradare, generând specii chimice ce pot continua mult mai agresiv procesele de degradare ale suportului de piatră tratat decât cel inițial. **Brevetul EP1004636 (A2)**, prezintă o formulare și metodă de restaurare și/sau recuperarea suprafețelor ne-lemnoase, conținând o soluție apoasă sau dispersie neutră de silicat de sodiu, silicat de magneziu și carbonat de potasiu. Pardoselile și fațadele se deteriorează progresiv, vizibile prin zgârieturi, linii, pori, pete, etc. prezente pe suprafețele lor. În lucrarea „**Biomineeralization of hydroxyapatite in silver ion-exchanged nanocrystalline ZSM-5 zeolite using simulated body fluid**”, este prezentată generarea AgHAp în rețeaua ZSM-5. Această metodă are dezavantajul că prin sinteza AgHAp în zeolit, sunt blocate galeriile și cavitățile zeolitului, reducând astfel capacitatea de schimb ionic, necesară în cazul abordat de noi în acest brevet de invenție.

Nivelul de schimb depinde și de natura ionilor minerali. Când ionii străini rămân localizați în stratul de suprafață hidratat, ei sunt sensibili la schimbul ionic invers. Reacțiile

inverse de schimb ionic sunt rapide, chiar dacă sunt incomplete: un reziduu de ioni rămâne întotdeauna în nanocristale. O parte din ioni pot fi încorporați în structura apatitei, dar unii pot rămâne în stratul hidratat în funcție de etapa de maturare (Sr^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}); apatitele nanocristaline pot fi folosite ca rezervor de ioni pentru eliberarea lentă a acestor ioni minerali.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea hidroxiapatitei (HAp) sintetizată în matricea zeolitelui Y de tip faujasit, compoziția acționând ca agent de curățare și de stopare a proceselor de degradare a picturilor, prin acțiunea sa de schimb ionic și retenția ionilor din stratul pictural, inhibarea procesului de formare a săpunurilor metalice și reducerea distrugerilor cauzate de acestea la nivelul picturilor.

Produsele aplicate în restaurarea și / sau recuperarea suprafețelor sunt produse în general toxice și dăunătoare pentru mediu, datorită faptului că ele includ compuși fluorurați, de exemplu, fluosilicați, care afectează stratul de ozon. Mai mult decât atât, produsele sunt aplicate cu ajutorul dispozitivelor de oțel, care provoacă posibile accidente pentru lucrători precum tăieturi pe piele și cornee, pulmonare și tulburări ale tractului respirator. În plus, aplicarea produselor obișnuite este lentă, necesită o mai îndelungată acțiune a omului, iar timpul de viață al substanțelor este relativ scurt. De aceea, se impune necesitatea de a căuta noi formulări adecvate pentru refacerea și / sau recuperarea suprafețelor picturale pentru a depăși inconvenientele menționate mai sus. Hidroxiapatita (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) are aplicații extinse datorita versatilității sale și asemănării sale, chimice și structurale cu multe produse biologice.

Pentru intensificarea activității hidroxiapatitei, se utilizează zeolitul-Y de tip faujasit, recunoscut prin costul redus, lipsa de toxicitate, difuzie rapidă, porozitate reglabilă și rezistență mecanică ridicată.

În prezenta invenție s-a sintetizat HAp în matricea de zeolit-Y de tip faujasit; se cunoaște că zeoliții sunt un grup mare de silicați naturali și sintetici de aluminiu hidratat, cu o structură complexă, tridimensională, cu cavități largi (20-50 % din volumul unui zeolit este reprezentat de goluri) care pot îngloba diverși cationi, molecule de apă și chiar molecule organice mici. Compoziția pentru înlăturarea săpunurilor metalice are în compunere în masă procentuală: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 0,6- 1,18%, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,66 -0,78%, faujasit 98 -98.9% sub forma de pulbere fină cu dimensiuni de 0,053 – 0,1 μm , apă deionizată și NH_4OH pentru reglarea pH-ului 9 – 10. Procedul de obținere constă în picurarea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în apa deionizată peste soluție apoasă de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și adăugarea pulberii fine de faujasit la temperatura de 40 °C, amestecul astfel obținut se supune agitării la o rotație de 200 - 400 rotații/min timp de 1,5 ore la temperatura camerei cu menținerea unui pH 9 -

10 prin adăugarea soluției de hidroxid de amoniu 30%, rezultând o pastă albă strălucitoare, consistentă cu formare de precipitat. După precipitare, amestecul se agită timp de 30 - 60 de minute, apoi precipitatul se filtrează, se spală cu apă deionizată, și se usucă la 80 °C timp de 24 ore, urmat de o măcinare la dimensiunea de 74 - 80 μm. Se introduc 10 grame din pulberea obținută într-un săculeț de pânză. Se curăță suprafața de lucru prin desprăfuire mecanică cu o pensulă foarte moale, îndepărtarea depozitelor de săpun (acolo unde acestea sunt vizibile) cu fâltuitorul, apoi se aplică săculețul de pânză peste stratul afectat de săpunurile metalice al picturii, se menține timp de 30 minute, după care suprafața picturii se tamponează cu un serveteț uscat fără a brusca suprafața respectivă. Pictura restaurată/ tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25 °C).

Cele mai importante avantaje ale prezentei invenții sunt:

- oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate, prin îndepărtarea stratului de săpunuri metalice formate;
- procedeul propus este simplu, nu necesită costuri mari;
- materialele folosite sunt ieftine și nu prezintă toxicitate pentru om și mediul de lucru/ înconjurător.

Exemplu de realizare: Într-un vas de 500 mL se picura 6-10 grame de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dizolvată în apă deionizată peste o soluție apoasă ce conține 4-7 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, și 50-150 grame de zeolit Y la 40 °C sub formă de pulbere mai fină, cu dimensiuni de 0,053 - 0,1 μm, după care amestecul celor trei componente se agită ușor (300 rotații/minut) la temperatura camerei, timp de 1 h, până se formează o pastă alb strălucitoare consistentă, ușor de întins și stabilă în timp. pH-ul reacției este menținut la valoarea 10 prin adăugarea a 30% soluție de hidroxid de amoniu. După precipitare, amestecul este agitat timp de 30 de minute, apoi precipitatul se filtrează, se spală cu apă deionizată, se usucă la 80 °C timp de 24 ore, și apoi se macină la dimensiunea de 74 - 80 μm. Pentru aplicare se introduce într-un săculeț de pânză ce se aplică peste stratul afectat de săpun metalic al unei picturi, după ce în prealabil suprafața picturii respective a fost desprăfuită ușor cu o pensulă extrem de fină și moale. Se menține un timp de 30 minute, după care suprafața picturii se tamponează cu un serveteț uscat fără a brusca suprafața respectivă.

COMPOZIȚIE ȘI PROCEDEU PENTRU RESTAURAREA SUPRAFETELOR PICTURALE AFECTATE DE SĂPUNURI METALICE

Revendicări

1. Compoziția pentru înlăturarea săpunurilor metalice care are în compunere în masă procentuală: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ 0,6- 1,18%, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 0,66 -0,78%, faujasit 98 -98.9% sub forma de pulbere fină cu dimensiuni de 0,053 – 0,1 μm , apă deionizată și NH_4OH pentru reglarea pH-ului 9 – 10.
2. Procedul de obținere a compoziției pentru înlăturarea săpunurilor metalice conform revendicării 1 caracterizat prin picurarea $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ dizolvat în apa deionizată peste soluție apoasă de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și adăugarea pulberii fine de faujasit la temperatura de 40 °C, amestecul astfel obținut se supune agitării la o rotație de 200 - 400 rotații/min timp de 1,5 ore la temperatura camerei cu menținerea unui pH 9 -10 prin adăugarea soluției de hidroxid de amoniu 30%, rezultând o pastă albă strălucitoare, consistentă cu formare de precipitat, după precipitare, amestecul se agită timp de 30 - 60 de minute, apoi precipitatul se filtrează, se spală cu apă deionizată, și se usucă la 80 °C timp de 24 ore, urmat de o măcinare la dimensiunea de 74 - 80 μm .
3. Procedu de utilizare și aplicare a compoziției conform revendicării 1 caracterizat prin curățarea suprafața de lucru prin desprăfuire mecanică cu o pensulă foarte moale, îndepărtarea depozitelor de săpun (acolo unde acestea sunt vizibile) cu fălțuitorul, apoi se aplică săculețul de pânză care conține 10 g de compoziție peste stratul afectat de săpunurile metalice al picturii, menținere timp de 30 minute, după care suprafața picturii se tamponează cu un servetel uscat fără a brusca suprafața respectivă, pictura restaurată/ tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatura constantă (25 °C).