



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00949**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2022** BOPI nr. **12/2022**

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

(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, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**NIDA I. ȘI COLAB., "MICROWAVE
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION,
BIOACTIVITY AND IN VITRO
BIOCOMPATIBILITY OF
ZEOLITE-HYDROXYAPATIRE (ZEO-HA)
COMPOSITE FOR BONE TISSUE
ENGINEERING APPLICATIONS",
CERAMICS INTERNATIONAL, VOL. 40,
PP. 16091-16097, 2014; RO 131218 A1;
RO 131326 A2,**

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

Examinator: **ing. MIHĂILESCU CĂTĂLINA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 132714 B1

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

34 În lucrarea „Retenția ionilor metalici cu apatite sintetice prin metoda coloanelor de
35 schimb ionic”, s-a demonstrat că prin folosirea hidroxiapatitei, ionii metalici se pot reține în
36 ordinea: $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+}$. În lucrarea „*An Investigation into the Viability*
37 *of Removal of Lead Soap Efflorescence from Contemporary Oil Paintings*” este tratată eli-
38 minarea eflorescențelor din săpun de plumb cu acidul etilen-diaminotetraacetic (EDTA), care
39 reține ionii de plumb și saturează suprafața unui film de vopsea și reface transparența
40 inițială. Picturile tratate anterior prin această metodă nu prezintă semne de reparație a săpu-
41 nurilor metalice și pare a fi o opțiune viabilă de tratament pe termen lung. Cu toate acestea,
42 această metodă are câteva dezavantaje: utilizează un compus organic (ce poate favoriza
43 creșterea populațiilor de microorganisme), se aplică la pH acid (ceea ce poate induce
44 procesele degradative ale pigmenților din pictură) și utilizează plasturi pe bază de metil-
45 celuloză (care de asemenea poate contribui la dezvoltarea microbiologică la nivelul picturii).

46 În brevetul **RU 1702613**, este descrisă o compoziție de polimeri pentru restaurarea
47 lucrărilor de artă din piatră (gips și ceramică) cu proprietăți anti-algale. Este vorba de un
amestec catapol din dimetilbenzilamoniorida (catamine) și un copolimer de vinilpirolidonă

RO 132714 B1

(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, eficiență împotriva bacteriilor Gram-pozitive și Gram-negative, inclusiv asupra celor rezistente la antibiotice. Această compoziție pentru restaurare, prezintă dezavantajul ca 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 **EP 1004636 (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 „***Biom mineralization 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.

Articolul publicat de **Nida, I. și colab.- “Microwave synthesis, characterization, bioactivity and in vitro biocompatibility of zeolite-hydroxyapatite (Zeo-HA) composite for bone tissue engineering applications”**, **Ceramics International 40(2014)16091-16097**, **www.sciencedirect.com**, **22.07.2014**, descrie un procedeu de obținere a compozitelor hidroxiapatită-faujasit care constă în adăugarea unei cantități de zeolit Y dizolvat în apă demineralizată în volumul potrivit de soluție 1M de azotat de calciu sub agitare timp de 1 h, apoi se adaugă o soluție 0,6 M de fosfat acid de amoniu, pH 10: pH-ul se menține la valoarea 10 prin adugarea unei soluții de NaOH 30 %; amestecul este refluxat într-un cuptor cu microunde timp de 10 min, precipitatul obținut după filtrarea este spălat cu apă deionizată, uscat la 80°C timp de 24 h, apoi calcinat 2h și mărunțit la 74 μm. De asemenea, cererea de brevet **RO 131218 A1**, 30.06.2016, descrie un gel-pastă pentru conservarea și restaurarea suprafețelor cu matrice calcaroasă și procedeu de obținere și de aplicare a acestuia, care este constituit din argilă minerală filosilicatică și hidoxiapatită, obținut prin amestecarea componentelor sub agitare ușoară la temperatura camerei, în timp ce în cererea de brevet **RO 131326 A2**, 30.08.2016, este descris un procedeu de obținere a nanohidroxiapatitei în matrice de siliciu pentru purificarea apelor poluate cu plumb, care constă în picurarea unei soluții de fosfat acid de amoniu într-un amestec de soluții în apă deionizată de tetraoxisilan și azotat de potasiu tetrahidrat sub agitare, timp de 30 min la 50°C, produsul obținut se usucă la 80°C timp de 24 h și se mojarază rezultând o nanopulbere de hidroxiapatită în matrice de silice.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția, constă în stabilirea componentelor și a rapoartelor de asociere ale acestora, precum și stabilirea etapelor și asocierea materiilor prime cu etapele și parametrii procedurii de obținere a unui compozit hidroxiapatită - faujasit care acționează ca agent de curățare și stopare a proceselor de degradare a picturilor.

RO 132714 B1

1 Compozitul pulverulent pentru curățarea și stoparea degradării suprafețelor picturale,
2 pe bază de hidroxiapatită și faujasit conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin
3 aceea că este constituit din 0,6-1,18% azotat de calciu tetrahidrat, 0,66-0,78% fosfat acid de
4 amoniu, 98-98,9% faujasit sub formă de pulbere fină cu dimensiuni de 0,053-0,1 μm, apă
5 deionizată și NH₄OH pentru reglarea pH-ului 9-10.

6 Procedul de obținere a compozitului conform invenției constă în picurarea azotatul
7 de calciu tetrahidrat dizolvat în apă deionizată peste soluția apoasă de fosfat acid de amoniu
8 și adăugarea pulberii fine de faujasit la temperatura de 40°C, menținerea sub agitare a
9 amestecului astfel obținut timp de 1,5 h la o viteză de rotație de 200-400 rot/min la
10 temperatura camerei și menținerea pH-ului soluției la 10 cu formarea în timp a unui
11 precipitat, care se filtrează, se spală cu apă deionizată, și se usucă la 80°C timp de 24 h,
12 după care se macină la dimensiunea de 74-80 μm.

13 Metoda de aplicare a compozitului pulverulent conform invenției constă în curățarea
14 porțiunilor afectate de săpunurile metalice cu fălțuitorul, urmată de aplicarea și menținerea
15 unui săculeț de pânză conținând compozitul pulverulent pe suprafața afectată timp de
16 30 min, după care suprafața afectată este ștearsă, iar pictura este păstrată în condiții de umi-
17 ditate redusă și temperatură constantă 25°C.

18 Produsele aplicate în restaurarea și/sau recuperarea suprafețelor sunt produse în
19 general toxice și dăunătoare pentru mediu, datorită faptului că ele includ compuși fluorurați,
20 de exemplu, fluosilicați, care afectează stratul de ozon. Mai mult decât atât, produsele sunt
21 aplicate cu ajutorul dispozitivelor de oțel, care provoacă posibile accidente pentru lucrători
22 precum tăieturi pe piele și cornee, pulmonare și tulburări ale tractului respirator. În plus, apli-
23 carea produselor obișnuite este lentă, necesită o mai îndelungată acțiune a omului, iar timpul
24 de viață al substanțelor este relativ scurt. De aceea, se impune necesitatea de a căuta noi
25 formulări adecvate pentru refacerea și/sau recuperarea suprafețelor picturale pentru a depăși
26 inconvenientele menționate mai sus. Hidroxiapatita (HAp), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ are aplicații
27 extinse datorită versatilității sale și asemănării sale, chimice și structurale cu multe produse
28 biologice.

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

32 În prezenta invenție s-a sintetizat HAp în matricea de zeolit-Y de tip faujasit; se
33 cunoaște că zeoliții sunt un grup mare de silicați naturali și sintetici de aluminiu hidratat, cu
34 o structură complexă, tridimensională, cu cavități largi (20-50% din volumul unui zeolit este
35 reprezentat de goluri) care pot îngloba diverși cationi, molecule de apă și chiar molecule
36 organice mici. Compoziția pentru înlăturarea săpunurilor metalice are în compunere în masă
37 procentuală: Ca(NO₃)₂ x 4H₂O 0,6-1,18%, (NH₄)₂HPO₄ 0,66-0,78%, faujasit 98-98,9% sub
38 formă de pulbere fină cu dimensiuni de 0,053-0,1 μm, apă deionizată și NH₄OH pentru
39 reglarea pH-ului 9-10. Procedul de obținere constă în picurarea Ca(NO₃)₂ x 4H₂O dizolvat
40 în apa deionizată peste soluție apoasă de (NH₄)₂HPO₄ și adăugarea pulberii fine de faujasit
41 la temperatura de 40°C, amestecul astfel obținut se supune agitării la o rotație de 200-400
42 rot/min timp de 1,5 h la temperatura camerei cu menținerea unui pH 9-10 prin adăugarea
43 soluției de hidroxid de amoniu 30%, rezultând o pastă albă strălucitoare, consistentă cu for-
44 mare de precipitat. După precipitare, amestecul se agită timp de 30-60 min, apoi precipitatul
45 se filtrează, se spală cu apă deionizată, și se usucă la 80°C timp de 24 h, urmat de o
46 măcinare la dimensiunea de 74-80 μm. Se introduc 10 g din pulberea obținută într-un săculeț
47 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 fălțuitorul, apoi se

RO 132714 B1

aplică săculețul de pânză peste stratul afectat de săpunurile metalice al picturii, se menține timp de 30 min, după care suprafața picturii se tamponează cu un șervețel uscat fără a brusca suprafața respectivă. Pictura restaurată/tratată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă (25°C).	1 3
Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:	5
- oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate, prin îndepărtarea stratului de săpunuri metalice formate;	7
- procedeul propus este simplu, nu necesită costuri mari;	
- materialele folosite sunt ieftine și nu prezintă toxicitate pentru om și mediul de lucru/înconjurător.	9
Se prezintă în continuare un exemplu nelimitativ de realizare a invenției.	11
Exemplu. Într-un vas de 500 mL se picură 6-10 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dizolvată în apă deionizată peste o soluție apoasă ce conține 4-7 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ și 50-150 g 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 rot/min) 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 min, apoi precipitatul se filtrează, se spală cu apă deionizată, se usucă la 80°C timp de 24 h, 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 min, după care suprafața picturii se tamponează cu un șervețel uscat fără a brusca suprafața respectivă.	13 15 17 19 21 23

Revendicări

1

3

1. Compozit pulverulent pentru curățarea și stoparea degradării suprafețelor picturale, pe bază de hidroxiapatită și faujasit, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din: 0,6-1,18% azotat de calciu tetrahidrat, 0,66-0,78% fosfat acid de amoniu, 98-98,9% faujasit sub formă de pulbere fină cu dimensiuni de 0,053-0,1 μm , apă deionizată și NH_4OH pentru reglarea pH-ului 9-10.

7

9

2. Procedeu de obținere a compozitului conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are loc picurarea azotatului de calciu tetrahidrat dizolvat în apă deionizată peste soluție apoasă de fosfat acid de amoniu și adăugarea pulberii fine de faujasit la temperatura de 40°C, menținerea sub agitare a amestecului astfel obținut timp de 1,5 h la o viteză de rotație de 200-400 rot/min la temperatura camerei și menținerea pH-ului soluției la 10 cu formarea în timp a unui precipitat, care se filtrează, se spală cu apă deionizată, și se usucă la 80°C timp de 24 h, după care se macină la dimensiunea de 74-80 μm .

11

13

15

3. Metodă de aplicare a compozitului pulverulent definit în revendicarea 1, care constă în curățarea porțiunilor afectate de săpunurile metalice cu fâlțuitorul, urmată de aplicarea și menținerea unui săculeț de pânză conținând compozitul pulverulent pe suprafața afectată timp de 30 min, după care suprafața afectată este ștersă, iar pictura este păstrată în condiții de umiditate redusă și temperatură constantă 25°C.

17

19

