



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 01062**

(22) Data de depozit: **08/12/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2019** BOPI nr. **5/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. **8/2018**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI
PETROCHIMIE - ICECHIM BUCUREȘTI,
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;**

• **NECHIFOR GHEORGHE,
ALEEA SLĂTIOARA NR.4, BL.C2, SC.2,
ET.1, AP.19, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TEODORESCU SOFIA, INTR.DINEȘTI,
NR.3, SAT VULCANA DE SUS,
COM.VULCANA BAI, DB, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2010/0187103 A1;
**SOFIA TEODORESCU,
RODICA MARIANA ION Ș.A.,
"ADSORPTION OF CHROMIUM(VI) FROM
WATER SOLUTION ONTO POLYMERIC
MEMBRANE SYSTEMS", REV. CHIM.,
NO. 4, VOL. 68, BUCUREȘTI, 2017**

(54) **PELICULĂ FILMOGENĂ CU POLIMER COMPOZIT,
PENTRU RETENȚIA PRODUȘILOR DE DEGRADARE
DE PE SUPRAFEȚELE PICTURALE, ȘI PROCEDEU
DE OBTINERE A ACESTEIA**



RO 132767 B1

1 Prezența invenției se referă la o peliculă filmogenă de tip polimer compozit pe bază de
2 polisulfonă, la un procedeu de obținere a acestei pelicule, și la un procedeu de utilizare a
3 peliculei astfel obținute, pentru curățarea și restaurarea picturilor afectate de procesul de
4 înnegrire a pigmentilor din gama galben crom, atribuit unei reduceri a Cr (VI) la Cr (III) în
5 prezența ionilor sulfat. Având în vedere că acest fenomen este considerat una dintre cauzele
6 care au condus la modificări ale culorii originale a mai multor tablouri aparținând unor pictori
7 celebri, înțelegerea mecanismului de modificare a galbenului crom devine relevant în domeniul
8 conservării picturilor. Produsele utilizate în restaurarea și/sau recuperarea suprafețelor sunt
9 produse în general toxice și dăunătoare pentru mediu, din cauza faptului că ele includ compuși
10 fluorurați, de exemplu, fluosilicați, care afectează stratul de ozon. În plus, aplicarea lentă a
11 produselor necesită mai multă muncă din partea operatorului, iar perioada de viață a produselor
12 este relativ scurtă, de aproximativ o săptămână. De aceea s-a impus necesitatea de a căuta
13 noi formulări adecvate pentru refacerea și/sau recuperarea suprafețelor picturale.

14 Invenția include o peliculă filmogenă de tip polisulfonă-hidroxiapatită, având pori cu o
15 distribuție și mărime medie adecvate astfel încât există o rată excelentă de retenție a sărurilor.
16 Pigmentul Galben Crom este un pigment sintetic întâlnit în picturile secolelor XIX-XX la pictorii:
17 Turner (1775-1851), Constable (1776-1837), Pissarro (1830-1903), Cézanne (1839-1906),
18 Monet (1840-1926), Van Gogh (1853-1890), Seurat (1859-1891) și Ensor (1860-1949). Din
19 punct de vedere al compoziției chimice, acest pigment este un cromat de plumb - $PbCrO_4$,
20 regăsit în natură sub formă de mineral crocoit, sau sub forma soluțiilor solide de cromat de
21 plumb și sulfat de plumb $PbCr_{1-x}S_xO_4$, cu nuanțe care variază de la galben la portocaliu $x < 0,1$,
22 sau galben pal $x > 0,5$, ce apare la concentrații ridicate de sulfat. În funcție de cantitatea de
23 sulfat, galbenul cromat este cunoscut sub denumirea Primrose/pal Lemon Chrome $PbCr_{1-x}S_xO_4$,
24 $0,4 \leq x \leq 0,5$, Lemon Chrome $PbCr_{1-x}S_xO_4$, $0,2 \leq x \leq 0,4$ și Cromul mijlociu, în principal $PbCrO_4$.

25 În procesul de degradare a pigmentilor tablourilor au fost identificați compuși precum
26 cromatul de plumb. Se cunosc diferite forme cristaline de pigmenti galbeni de crom $PbCrO_4$,
27 $PbCr_{1-x}S_xO_4$ prezenți în multe picturi. Compoziția chimică a acestor pigmenti se bazează pe
28 cromat de plumb $PbCrO_4$ sau coprecipitat de cromat de plumb și sulfat de plumb $PbCr_{1-x}S_xO_4$.
29 Odată cu creșterea cantității de sulfat, culoarea lor variază de la galben-portocaliu la galben.
30 Dar galbenul de crom prezintă tendința de a-și pierde culoarea galbenă inițială, devenind astfel
31 maroniu-verzui atunci când este expus la lumina soarelui. Înnegrirea acestor pigmenti galben
32 crom se poate atribui reducerii Cr (VI) la Cr (III), reducere accentuată de prezența compușilor
33 ce conțin sulf, cel mai adesea sulfați.

34 De asemenea, pot produce acest efect și factorii de mediu, cum ar fi contaminanții și/sau
35 gazele atmosferice, de exemplu, SO_2 și H_2S .

36 Având în vedere că modificări ale culorii originale a mai multor tablouri s-au produs ca
37 urmare a degradării în timp, înțelegerea mecanismului de modificare a galbenului cromat este
38 foarte necesar în domeniul conservării picturilor.

39 Una dintre cele mai răspândite forme de poluare cu plumb este cea cauzată de
40 vopselele pe bază de pigmenti. Este cunoscut că vopselele reprezintă un vector important
41 pentru poluarea cu metale grele, deoarece acestea conțin o fracțiune anorganică, o varietate
42 de pigmenti metalici și aditivi dispersați într-o matrice organică de solvenți și polimeri. Toxici-
43 tatea cromatului din pigmenti a fost raportată încă din anul 1890. $PbCrO_4$ se găsește frecvent
44 în trafic și în vopseaua rutieră, sau chiar în anvelopele auto. $PbCrO_4$ are o solubilitate redusă
45 ($1,34 \times 10^{-7}$ mol/l la $25^\circ C$) și, în consecință, reprezintă o sursă permanentă de crom și plumb.
46 În plus, dizolvarea $PbCrO_4$ este favorizată de soluții de NaCl și $CaCl_2$ cu concentrații între 0,05
47 și 0,25 M.

RO 132767 B1

Se cunosc mai multe procedee utilizate pentru restaurarea straturilor picturale. 1

În lucrarea “**Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-exchangers**”, 2
autori: **Takashi Suzuki, Toshiaki Hatsushika, Yasumasa Hayakawa, Journal of the 3**
Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, nr. 5, 1981, s-a demonstrat că, prin folosirea hidroxiapatitei, ionii metalici se pot reține în ordinea: 5
 $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Al^{3+} < Pb^{2+}$.

În lucrarea “**On the stability of mediaeval inorganic pigments: a literature review of the effect of climate, material selection, biological activity, analysis and conservation treatments**”, **Heritage Science 2017, 5:12**, autori: **Alessia Coccat, Luc Moens, Peter Vandenberghe**, sunt investigați factorii de mediu cum ar fi: lumina, umiditatea și temperatura, care sunt agenți de declanșare a modificării componentelor organice și/sau anorganice ale 7
picturilor în ulei. Oxidarea materialului organic este favorizată prin creșterea umidității relative 11
și a temperaturii, în timp ce procesele care implică modificări ale stărilor de oxidare ale unui 13
număr de pigmenți anorganici, de exemplu: vermilion, galben de cadmiu, galben de zinc, galben 15
crom, implică expunerea la lumină.

Brevetul de invenție **JPH 0471631** se referă la o metodă de tratare cu membrană 17
poroasă, pe bază de polisulfonă, caracterizată prin rezistență la căldură și stabilitate chimică, 19
tratată termic la o temperatură ridicată, prin imersare într-un lichid în apropierea temperaturii 21
de 160°C. Permeabilitatea scade datorită contracției porilor, dar, prin trecerea lichidului încălzit 23
la o temperatură predeterminată prin porii sub presiune și filtrare, chiar dacă membrana este 25
tratată la o temperatură ridicată după aceea, permeabilitatea scade. Această membrană și 27
metoda propusă nu se pot aplica la tratarea picturilor, din considerente de protecție a acestora, 29
deoarece distrug pictura. Tot în literatura de specialitate (**US 2010/0187103 A1**) se dezvoltă 31
o diafragmă permeabilă la ioni, formată dintr-un material membranar care conține un compus 33
de fosfat de calciu sau fluorură de calciu ca material anorganic hidrofil. Compusul de fosfat de 35
calciu poate fi fluoroapatită sau hidroxiapatită. Materialul membranar este obținut prin 37
încorporarea materialului anorganic hidrofil într-un material organic selectat dintre polisulfonă, 39
polipropilenă, fluorură de poliviniliden sau altele asemenea. Se obține astfel o membrană 41
permeabilă la ioni cu rezistență electrică scăzută, pentru utilizare în dispozitive de electroliză 43
a apelor alcaline. De asemenea, în articolul scris de **Sofia Teodorescu, Rodica Mariana Ion ș.a., “Adsorption of Chromium (VI) from Water Solution onto Polymeric Membrane Systems”, Rev. Chim. (Bucharest), 68, No. 4, 2017**, se dezvoltă obținerea unei membrane 45
polimerice obținută prin dispersarea magnetitei într-o soluție de polisulfonă în N-metilpirolidonă, 47
membrană utilizată în adsorbția ionilor de Cr din soluțiile apoase. 49

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea unei pelicule filmogene 35
de tip polisulfonă-hidroxiapatită, ca agent de curățare și de stopare a degradării picturilor, prin 37
retenția ionilor Cr(VI) și Cr(III) din stratul pictural, cu scopul de a reduce procesul de modificare 39
cromatică ce cauzează degradarea picturilor respective.

Pelicula filmogenă de tip polimer compozit pe bază de polisulfonă, pentru retenția 39
produșilor de degradare de pe suprafețele picturale, conform invenției, conține, în procente 41
masice: 9...20% polisulfonă, 80...91% solvent N-metilpirolidonă și 9...20% raportată la solvent, 43
hidroxiapatită cu dimensiunea particulelor de 50...70 nm.

Procedeele de obținere a peliculei filmogene conform invenției constă în următoarele 43
etape: după omogenizarea polisulfonei cu N-metilpirolidonă timp de 4 h, sub agitare magnetică, 45
compozitul rezultat se amestecă cu hidroxiapatita, se omogenizează prin ultrasonicare, se 47
dezaerează timp de 30 min, după care pelicula se depune pe un suport de sticlă spectrală, la 49
o grosime de 250 μm, și imersată în baia de coagulare ce conține etanol sau isopropanol, 47
pelicula astfel obținută fiind păstrată într-un recipient cu apă distilată la temperatura camerei, 49
până la utilizare.

RO 132767 B1

1 Procedeul de utilizare a peliculei filmogene conform invenției constă în următoarele
2 etape: pe stratul pictural deteriorat, curățat, se aplică pelicula filmogenă și se menține timp de
3 30 min, după care se îndepărtează, iar zona tratată se tamponează, pictura fiind depozitată
4 într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură constantă de 25°C.

5 Cele mai importante avantaje ale prezentei invenții sunt:

6 - se obține ușor, fără consumuri energetice ridicate;

7 - rezultă un produs prietenos mediului, corespunzător normelor de mediu în vigoare;

8 - filmul are: permeabilitate bună, rezistență la temperatură și rezistență mecanică
9 ridicată;

10 - invenția oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafețe deteriorate
11 din cauza generării Cr(VI) și Cr(III).

12 Hidroxiapatita (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a atras multă atenție deoarece are aplicații extinse
13 datorită versatilității sale și asemănării sale, chimice și structurale, cu multe produse biologice.
14 Datorită structurii sale poroase, HAp are capacitatea de a îngloba diverși cationi, molecule de
15 apă și chiar molecule organice mici.

16 Procedeul de obținere a peliculei filmogene constă în amestecarea și omogenizarea
17 polisufonei (Psf) cu N-metilpirolidona (NMP) într-un raport masic 9...20%:80...91%, timp de
18 3...4 h, sub agitare magnetică continuă, până la dizolvarea și omogenizarea compoziției, urmată
19 de dezaerare timp de 30 min; compoziția astfel obținută se amestecă apoi cu 9...21% hidroxi-
20 apatită (HAp) raportată la solvent, se continuă agitarea prin ultrasonare timp de 4 h la
21 temperatura camerei, rezultând o compoziție brun-închis din care se realizează peliculă filmo-
22 genă prin depunerea de 5 ml de compoziție pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de
23 tip cromatografic este extinsă la o grosime standard de 250 μm. Pelicula de polimer depusă pe
24 sticlă este imersată în baia de coagulare, special pregătită, conținând etanol sau isopropanol.
25 La contactul cu isopropanolul, polimerul depus pe sticlă se coagulează în 10...15 s și se
26 desprinde de pe sticlă. Se extrage cu o pensetă și se introduce într-un recipient închis, ce
27 conține apă distilată care acoperă în întregime filmul, și se păstrează la temperatura camerei.

28 Modul de utilizare a peliculei filmogene pe suprafața operelor picturale constă în urmă-
29 toarele operații: se curăță suprafața de lucru a operei artistice - suprafața deteriorată cromatic -
30 prin desprăfuire mecanică folosind o pensulă foarte moale, iar în cazul în care se observă
31 depozite solide, acestea se îndepărtează cu fâltuitorul, după care pelicula filmogenă este
32 extrasă din recipientul în care s-a depozitat și, după ce a fost tamponată ușor cu o lavetă curată
33 și moale, pentru uscarea ei, se aplică pe suprafața pregătită, se menține timp de circa 30 min,
34 după care suprafața picturii se tamponează ușor cu un șervețel curat și uscat. Pictura
35 restaurată/trată se păstrează într-o incintă cu condiții de umiditate redusă și temperatură
36 constantă de 25°C.

37 Pentru a evidenția și cuantifica Cr(VI) pe membrană, membrana care a stat 30 min pe
38 stratul pictural a fost imersată într-un vas cu 250 ml de apă distilată, și lăsată timp de 30 min,
39 după care a fost extrasă din vas, iar soluția apoasă rămasă a fost analizată din punct de vedere
40 al conținutului de Cr(VI) prin metoda spectrofotometrică, cu difenilcarbhidă. Reacția dintre
41 cromul hexavalent și difenilcarbhidă conduce la colorarea probei în purpuriu. Pentru
42 determinarea concentrației de Cr (VI) în probele de apă, au fost realizate citiri ale absorbantei
43 soluției purpurii prin spectroscopia UV/Vis cu un aparat Shimadzu UV 1700, la o lungime de
44 undă de 540 nm. Utilizând curbele de calibrare cu care este dotată metoda, dacă inițial
45 concentrația Cr(VI) în soluția de apă distilată era 0, proba de apă distilată în care s-a imersat
46 membrana utilizată avea o concentrație de 40...50 μg/l, o concentrație suficient de mare ca să
47 inducă modificarea culorii galbene în portocaliu închis.

În continuare se dau 2 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Într-un vas Erlenmayer cu dop rotat, în care se află o cantitate de solvent de 500 g, se introduc în porțiuni de 20 g o cantitate de 100 g Psf sub agitare magnetică de cel mult 4 h, până la atingerea concentrației de 20% polisulfonă în amestec de N-metilpirolidonă, obținându-se soluția polimerică, care se dezaerează prin ședere în exicatorul vidat timp de 30 min. 100 g Hap cu dimensiunea particulelor de 50...70 nm se dispersează în soluția polimerică de PSf /NMP prin ultrasonare timp de 4 h, în baia de ultrasonare. Se obține compozitul polimeric. O cantitate de 5 ml de compozit polimeric este depusă pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de tip cromatografic este extinsă la o grosime standard de 250 μm. Pelicula de polimer depusă pe sticlă este imersată în baia de coagulare, special pregătită, conținând etanol sau isopropanol, se obține astfel pelicula filmogenă care conține polimerul compozit preparat, care se păstrează în vase închise, în apă distilată, până la utilizare.

Exemplul 2

Într-un vas Erlenmayer cu dop rotat, în care se află o cantitate de solvent de 500 g, se introduc în porțiuni de 25 g o cantitate de 50 g Psf sub agitare magnetică de cel mult 4 h, până la atingerea concentrației de 20% polisulfonă în amestec de N-metilpirolidonă, obținându-se soluția polimerică, ce se dezaerează prin ședere în exicatorul vidat timp de 30 min. 50 g Hap cu dimensiunea particulelor de 50...70 nm se dispersează în soluția polimerică de PSf /NMP prin ultrasonare timp de 4 h, în baia de ultrasonare. Se obține compozitul polimeric. O cantitate de 5 ml de compozit polimeric este depusă pe un suport de sticlă spectrală, iar cu un raclor de tip cromatografic este extinsă la o grosime standard de 250 μm. Pelicula de polimer depusă pe sticlă este imersată în baia de coagulare, special pregătită, conținând etanol sau isopropanol, se obține astfel pelicula filmogenă care conține polimerul compozit preparat, care se păstrează în vase închise, în apă distilată, până la utilizare.

Pe suprafața lucrării picturale testate (fără valoare de patrimoniu), suprafeța pictată în galben a prezentat o cromatică de galben închis, pe care s-a depus praf, și pe unele porțiuni ale picturii s-au observat depozite solide în zona de culoare galbenă. Pentru evaluarea eficacității peliculei filmogene pe această suprafață, s-au măsurat parametrii cromatici ai suprafeței picturale, cu o cameră Konica-Minolta atât pentru suprafața netratată, cât și pentru cea tratată. Evaluarea caracteristicilor cromatice a permis aprecierea modificărilor cromatice prin reprezentarea culorilor în diverse puncte din suprafața pictată în galben. Pe baza mărimilor obținute în spațiul cromatic CIE 1976 (CIELAB), precum: coordonata a^* (reprezintă în procente conținutul de roșu al probei, între 0 și 100%, și de verde, între -100 și 0%), coordonata b^* (conținutul de galben cu valori între 0 și 100%, sau de albastru între -100 și 0%), s-au comparat parametrii cromatici înainte și după aplicarea peliculei filmogene.

Rezultatele obținute au relevat faptul că, după aplicarea peliculei filmogene, valorile b^* au scăzut de la valoarea 46,61, corespunzătoare culorii galben mediu, la valoarea 22,01, corespunzătoare culorii galben deschis; aceasta reprezintă dovada refacerii culorii galbene cu care s-a pictat, prin retenția pe pelicula filmogenă a cromatului de plumb responsabil de închiderea culorii stratului pictural.

Concomitent s-a constatat că parametrul a^* , pentru stratul pictural netratat cu pelicula filmogenă, se află în domeniul negativ, are valoarea -4 și este corespunzător culorii slab albastru, iar pentru suprafața tratată cu pelicula filmogenă, parametrul a^* devine 10, corespunzător unei culori roșu slab.

S-au efectuat operațiile manuale de desprăfuire cu o pensulă foarte moale, fâlțuire, pentru îndepărtarea depozitelor solide, suprafața devenind curată. După extragerea peliculei filmogene cu polimer compozit, realizată conform exemplului 1, și uscarea acesteia, s-au aplicat porțiuni de peliculă cu polimer compozit pe suprafața deteriorată cromatic, și s-a menținut 30 min. După aplicare și menținerea peliculei filmogene, s-a efectuat analiza concentrației de crom hexavalent prezent în cromatul de plumb responsabil de modificarea cromatică a culorii galben.

RO 132767 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17

1. Peliculă filmogenă de tip polimer compozit, pe bază de polisulfonă, pentru retenția produșilor de degradare de pe suprafețele picturale, **caracterizată prin aceea că** va conține, în procente masice: 9...20% polisulfonă, 80...91% solvent N-metilpirolidonă și 9...20%, raportată la solvent, hidroxiapatită cu dimensiunea particulelor de 50...70 nm.

2. Procedeu de obținere a unei pelicule filmogene definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, după omogenizarea polisulfonei cu N-metilpirolidonă timp de 4 h, sub agitare magnetică, compozitul rezultat se amestecă apoi cu hidroxiapatita, se omogenizează prin ultrasonicare, se dezaerează timp de 30 min, după care pelicula se depune pe un suport de sticlă spectrală, la o grosime de 250 μm și imersată în baia de coagulare ce conține etanol sau isopropanol, pelicula astfel obținută fiind păstrată într-un recipient cu apă distilată la temperatura camerei, până la utilizare.

3. Procedeu de utilizare a peliculei filmogene definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** pe stratul pictural deteriorat, curățat se aplică pelicula filmogenă și se menține timp de 30 min, după care se îndepărtează, iar zona tratată se tamponează, pictura fiind depozitată într-o incintă cu condiții de umiditate redusă, și temperatură constantă de 25°C.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 198/2019