



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00819**

(22) Data de depozit: **11/10/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2019 BOPI nr. **4/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **IOANID EMIL GHIODEL, STR.SĂRĂRIE
NR.43, IAȘI, IS, RO;**

• **RUSU DORINA EMILIA,
STR. VASILE URECHIA NR. 4, BL. M6,
SC. B, ET. 4, AP. 14, IAȘI, IS, RO;**
• **FRUNZĂ VIORICA, STR.PĂCURARI
NR.179, BL.B1, ET.4, AP.28, IAȘI, IS, RO;**
• **SAVIN GABRIELA ALINA,
STR. RĂZBOIENI NR. 3, BL., 453, SC. A,
AP. 2, IAȘI, IS, RO;**
• **VLAD ANA MARIA,
STR. LASCĂR CATARGI NR. 15 A, IAȘI, IS,
RO**

(54) **PROCEDEU DE DECONTAMINARE, CURĂȚARE ȘI CONSOLIDARE A FOTOGRAFIILOR**

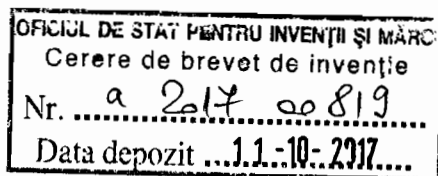
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de decontaminare, curățare și consolidare a fotografiilor vechi pe suport de hârtie, în scopul prezervării pe termen lung a fotografiilor, și redării aspectului inițial. Procedeu conform invenției constă într-o primă fază de decontaminare și curățare a fotografiei, în care fotografia este fixată pe o ramă reglabilă de aluminiu, este introdusă într-o incintă vidată din sticlă Pyrex, în plasma difuzată în afara descărcării active dintre doi electrozi conectați la un generator de 13,5 MHz/100 W, și este menținută timp de 8...10 min într-un amestec gazos de 10...15% H₂ și 90...85% Ar, la o presiune cuprinsă în intervalul

1*10⁻¹...5*10⁻¹ mbar, și la o temperatură de 35...40°C, rama fiind antrenată într-o mișcare de rotație în jurul axei longitudinale de către un motor electric, în vederea unui tratament uniform pe ambele fețe, și într-o a doua fază de consolidare a fotografiei, în care fotografia se scoate din incintă și apoi se acoperă cu un polimer în amestec cu un biocid, repartizat uniform pe toată suprafața fotografiei cu ajutorul unei lame rectificată de cauciuc.

Revendicări: 1





PROCEDEU DE DECONTAMINARE, CURĂȚIRE ȘI CONSOLIDARE A FOTOGRAFIILOR

Invenția se referă la un procedeu de decontaminare, curățire și consolidare a fotografiilor vechi pe suport de hârtie, urmărindu-se stoparea degradării microbiologice, îndepărtarea contaminanților și ameliorarea rezistenței mecanice, în scopul prezervării pe termen lung și redării aspectului inițial.

Fotografiile, indiferent de suportul pe care sunt obținute - metal, sticlă, hârtie, carton, material plastic - au ca element comun un strat fotosensibil, constituit dintr-o sare de argint (nitrat sau halogenură) înglobată în diverși lianți (albumina, colodiu, gelatină). În perioada de început a fotografiei se utiliza ca liant albumina și colodiu, înlocuiți ulterior cu gelatina. Principiul de obținere a fotografiei constă în reducerea chimică a nitratului sau halogenurii din zonele expuse la lumină la argint metalic, printr-un proces de dezvoltare. Cristalele de argint metalic rezultate în urma dezvoltării sunt de culoare neagră și se organizează în granule prin contopire, conferind suprafeței fotografiilor o textură granulată. În funcție de intensitatea luminoasă la care a fost expus stratul fotosensibil, pe suprafața hârtiei fotografice se formează mai mult sau mai puțin argint metalic, zonele întunecate (negre) având cea mai mare concentrație de argint, ce scade în zonele de gri, ajungând până la zero în porțiunile deschise la culoare (albe).

În colecțiile muzeale, cât și în cele particulare, se găsesc frecvent fotografii pe suport de hârtie, având ca strat fotosensibil bromură de argint înglobată în gelatină. Se știe că materialele organice (gelatină, hârtie) sunt susceptibile la atacul microbiologic, iar materialul celulozic (suportul papetar) suferă procese de depolimerizare, având ca efect diminuarea rezistenței mecanice și fragilizarea.

Pe de altă parte imaginea fotografică se deteriorează în timp sub acțiunea gazelor poluante, în special a sulfului și oxigenului, care, prin oxidare, transformă particule de argint metalic din componența imaginii în ioni de argint (Ag^+). Spre deosebire de argintul metalic, ionii de argint pot difuza prin stratul de gelatină, ceea ce face ca imaginea fotografică să-și piardă contururile clare și să devină încețoșată. Acest prim stadiu al deteriorării imaginii este urmat de reducerea ionilor de argint la argint coloidal, cu o colorație gălbuie-oranj, sau la sulfură de argint, de culoare brun- gălbuie. Oxidarea și migrarea ionilor de argint pot conduce

și la apariția efectului de oglindă în zonele în care concentrația ridicată de particule de argint permite ca un număr mare de ioni de argint să ajungă la suprafață.

Complexitatea acestor piese, ca și procesele de deteriorare cu multiple cauze: atac microbiologic, condiții improprii de depozitare – temperatură, umiditate, prezența gazelor poluante, îmbătrânirea naturală a materialelor organice, limitează posibilitățile de decontaminare și consolidare.

Se cunoaște un procedeu de decontaminare a pieselor pe bază de materiale organice, descris de Ballard și Baer în lucrarea publicată în revista Restaurator, ce constă în tratarea obiectelor în atmosferă de oxid de etilenă, într-o incintă închisă.

Un prim dezavantaj al acestui procedeu constă în toxicitatea ridicată a substanței utilizate.

Un alt dezavantaj, semnalat de N. Valentin în revista The Paper Conservator, este creșterea susceptibilității la atac microbial a hârtiei tratată cu oxid de etilenă.

Un alt procedeu de decontaminare a patrimoniului cultural pe suport papetar, ce include și fotografiile, descris de C.C. Ponta în Nuclear Physics News, se referă la tratamentul cu radiații gama emise de o sursă de Co-60 de 100.000 Ci. Efectul biocid este datorat scindării legăturilor dublei spirale a moleculei de ADN. Stabilirea dozei de radiații aplicabile pentru o anumită categorie de materiale este foarte importantă pentru a reduce riscul de degradare a obiectului tratat.

Dezavantajul major al acestui procedeu constă în depolimerizarea materialului celulozic, cu consecința scăderii drastice a caracteristicilor de rezistență, la aplicarea unor doze mai mari de 5-10 kGy.

În numărul 60 al revistei Annals of Microbiology din 2010 se descrie un procedeu de decontaminare a fotografiilor, în plasma rece de înaltă frecvență (13,5 MHz) produsă între doi electrozi, fotografia fiind amplasată la mijlocul distanței dintre aceștia. Ansamblul este amplasat într-o incintă din sticlă Pyrex, vidată la presiunea de $3 \cdot 10^{-1}$ - $7 \cdot 10^{-1}$ mbar, în atmosferă de aer, durata tratamentului fiind între 20 și 30 min.

Dezavantajul procedurii constă în expunerea fotografiei la impactul particulelor active cu energie înaltă din descărcarea în plasmă, ce o pot deteriora și supraîncălzi.

În Paper Conservation Catalog, publicat între anii 1984 și 1994 de AIC (American Institute for Conservation) Book și Paper Group, se descrie un procedeu de curățire mecanică uscată a fotografiilor, utilizând o radieră specială, cu conținut redus de sulf și clor. Procedeu se aplică pentru ambele fețe ale fotografiei.

Un dezavantaj al acestui procedeu este agresiunea mecanică a suprafeței fotografiei, existând riscul de pătare sau matisare a imaginii.

Penley Knipe descrie în volumul 7 al publicației *Topics in Photographic Preservation* un procedeu umed de decontaminare și curățire cu soluție hidroalcoolică 1:1 sau soluție Kodack Photo-Flo (60-70% apă, 25-30% propilen glicol și 5-10% polietoxietil alcool), aplicat fotografiilor pe suport de hârtie și emulsie de gelatină.

Un dezavantaj al procedurii de mai sus, subliniat de Swan, constă în umflarea gelatinei, urmată de contracție, cu repercusiuni negative asupra imaginii.

În ceea ce privește consolidarea suportului papetar al fotografiei, se cunoaște un procedeu de dublare cu hârtie Japoneză utilizând ca adeziv 2% soluție apoasă de metil celuloză.

Dezavantajul este gradul ridicat de dificultate a operațiunii, ce poate fi executată numai de personal specializat.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în conservarea fotografiilor istorice pe suport papetar, prin tratamente de decontaminare și curățire în plasma rece de înaltă frecvență difuzată înafara descărcării active dintre electrozi, urmate de consolidarea suportului papetar cu un polimer adecvat, în care se includ substanțe biocide.

Procedeu conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că, în prima etapă, în vederea decontaminării și curățirii, fotografia, fixată pe o ramă reglabilă de aluminiu, se introduce într-o incintă vidată din sticlă Pyrex, în plasma difuzată înafara descărcării active amorțate între doi electrozi din sită de oțel inoxidabil, conectați la un generator de 13,5 MHz/100W, și este menținută 8-10 min. într-un amestec gazos de 10%-15% H₂ și 90%-85% Ar, la o presiune cuprinsă între $1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ mbar și o temperatură de 35°-40° C, rama fiind antrenată în mișcare de rotație în jurul axei longitudinale cu viteza de 0,1 rot/sec. de un motor electric, în vederea unui tratament uniform pe ambele fețe, distanța dintre electrozi și fotografie reglându-se între 10 și 20 cm în funcție de gradul de încărcare microbiologică, iar în etapa a doua, în vederea consolidării, fotografia se scoate din incintă, se așează cu versoul spre exterior pe un platan metalic orizontal, de care este fixată electrostatic cu un corotron alimentat la 8 kV cc, și se depune pe suportul papetar o soluție apoasă de 3%-5% metil celuloză cu ados de 1%-2% ortofenil fenol, distribuită uniform cu ajutorul unei lame rectificată de cauciuc, ce baleiază suprafața cu viteză constantă, reglabilă în domeniul 1-3 cm/sec.

Procedeu de conservare a fotografiilor propus ține cont de sensibilitatea emulsiei de gelatină la temperatură ridicată, radiații UV și bombardamentul particulelor reactive existente

în descărcarea în plasmă, selectându-se pentru tratament o zonă în afara descărcării active, unde densitatea și energia speciilor reactive este redusă.

Procedul, conform invenției, se aplică în două etape:

1. Prima etapă constă în decontaminarea și curățirea fotografiilor, prin tratare în plasmă rece de înaltă frecvență (13,5 MHz), timp de 8-10 minute, în funcție de gradul de contaminare. Plasma este produsă între doi electrozi din sită de inox, amplasați într-o incintă din sticlă Pyrex, în care se introduce un amestec gazos format din 10%-15% H_2 și 90%-85%Ar, la o presiune cuprinsă între $1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Pentru a beneficia de un tratament menajant în plasmă, fotografia, fixată pe o ramă reglabilă de aluminiu, este amplasată în zona plasmei difuzate înafara descărcării active dintre electrozi. Rama de aluminiu este antrenată în mișcare de rotație în jurul axei longitudinale, cu viteza de 0,1 rot/sec., de un motor electric pentru realizarea unui tratament uniform pe ambele fețe. Modificarea distanței dintre fotografie și electrozi permite controlul densității și energiei particulelor reactive din plasma difuzată ce interacționează cu suprafața tratată. În funcție de gradul de contaminare microbiologică se selectează distanța dintre fotografie și electrozi astfel încât la o contaminare minimă distanța este de 20 cm, iar la o contaminare majoră distanța este de 10 cm.

În cazul fotografiilor cu un grad ridicat de fragilizare se preferă poziționarea fotografiei la 20 cm de electrozi și o durată redusă de tratament (4-6 min), cu posibilitatea repetării dacă este necesar.

Un alt efect al expunerii în plasmă constă în funcționalizarea suportului papetar ceea ce facilitează tratamentul de consolidare ulterior. Funcționalizarea face ca materialul papetar tratat să absoarbă cu aproximativ 30% mai mult polimer de consolidare.

2. În a doua etapă se realizează consolidarea suportului papetar. Fotografia se așază pe o hârtie absorbantă cu versoul spre exterior, întregul ansamblu hârtie absorbantă-fotografie se fixează electrostatic pe un platan metalic dispus orizontal cu ajutorul unui corotron alimentat la 8 kV cc. Pentru acoperire se folosește o soluție apoasă de 3%-5% metilceluloză cu adaos de 1% ortofenil fenol, cu rol de prevenire a reinfestării microbiologice. Cantitatea de soluție depusă se stabilește în funcție de dimensiunile fotografiei și gradul de deteriorare a suportului papetar, astfel încât să nu depășească 2 g/m^2 . Soluția se distribuie uniform pe suprafața suportului papetar cu ajutorul unei lame de cauciuc rectificat, ce se deplasează cu o viteză constantă reglată în domeniul 1-3 cm/sec., în funcție de vâscozitatea soluției.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- Grad de toxicitate redus;
- Nu produce degradarea fotografiilor tratate;

- Combină eficient efectele de dezinfecție și consolidare în conservarea fotografiilor vechi;
- Consolidarea nu modifică aspectul suportului papetar al fotografiei;
- Are un preț de cost redus

Se dă în continuare un exemplu de aplicare a invenției.

Exemplu:

O fotografie istorică cu dimensiunile de 5x10 cm ce urmează a fi tratată se fixează pe rama reglabilă de aluminiu, poziționată la distanța de 10 cm față de electrozi. Vasul de reacție se videază până la valoarea de $0,1 \cdot 10^{-1}$ mbar, după care se introduce amestecul gazos 10% H_2 -90%Ar, astfel ca suma presiunilor parțiale a H_2 și Ar să nu depășească valoarea de lucru de $5 \cdot 10^{-1}$ mbar. Rama de aluminiu se pune în mișcare de rotație (0,1 rot/sec) fiind antrenată de motorul electric. Se amorsează descărcarea în plasmă prin conectarea electrozilor la generatorul de înaltă frecvență. Fotografia se menține în plasma difuzată înafara electrozilor timp de 8 minute, după care se deconectează generatorul și se depresurizează vasul de reacție.

În etapa a doua - consolidarea suportului papetar, se scoate fotografia din rama de inox și se așează pe o hârtie absorbantă cu suportul papetar spre exterior, întreg ansamblul fiind plasat pe un platan metalic orizontal, de care este fixat electrostatic cu ajutorul unui corotron alimentat la 8 kV cc. Se depune pe suportul papetar o soluție apoasă de 3% metilceluloză cu adaos de 1% ortofenil fenol. Polimerul depus se distribuie uniform pe suprafață cu ajutorul unei lame de cauciuc rectificat, care glisează cu viteza de 2 cm/sec. La finalul tratamentului fotografia se usucă pe un uscător fotografic încălzit la 25°C.

Rezultatele procedurii au fost analizate prin metode specifice:

Decontaminarea a fost evidențiată prin analize microbiologice (Tabel 1). Pentru aceasta s-au prelevat probe prin metoda amprentării, înainte și după tratament, din cinci puncte diferite: probele 1, 2 -față, iar probele 3-5 -suportul papetar


Tabel 1 Deconcontaminare microbiologică

Proba	Grad de dezvoltare bacteriană		Gradul de dezvoltare fungică	
	Inițial	După tratament	Inițial	După tratament
1	++-	---	++-	---
2	++-	---	+--	---
3	+++	+--	+++	+--
4	+--	---	++-	---
5	+++	+--	+++	+--

Legendă:+++ dezvoltare foarte bună; ++- dezvoltare bună; +-- dezvoltare slabă; ---absența dezvoltării.

Efectul de curățire al plamei asupra imaginii fotografice a fost pus în evidență prin variația caracteristicilor optice: luminozitate, culoare (Tabelul 2) și luciu. Pentru determinarea diferenței de culoare s-a utilizat sistemul CIELab, măsurătorile fiind efectuate în patru puncte diferite C₁- C₄ ale fotografiei.

Tabel 2 Variația caracteristici optice ale imaginii fotografice

Proba	Inițial			Dupa tratament			Δ E	
	L*	a*	b*	L*	a*	b*		
	C ₁	79.255	2.266	13.733	82.455	1.923	14.614	3,336
	C ₂	52.041	3.524	19.478	52.893	5.596	18.416	2,479
	C ₃	16.486	0.664	10.421	13.670	1.084	9.327	3,050
	C ₄	44.108	4.024	19.566	43.519	6.338	25.288	6,200

Diferența de culoare ΔE se calculează, conform standardelor în vigoare (ASTM D2244), cu relația:

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

unde: L* - luminozitate; a* - virare culoare roșu-verde; b* - virare culoare galben-albastru

Din valorile înscrise în tabel se constată că luminozitatea crește în zonele albe și descrește în zonele negre, în consecință a crescut contrastul imaginii deci claritatea este mai bună.

Variației luciului a fost evidențiată prin măsurarea luciului înainte și după tratament, media a zece măsurători efectuate indicând o micșorare a valorii pe fața fotografiei de la 8,42 la 7,9, iar pe verso o creștere a luciului de la 11,6 la 14,8. Aceste rezultate indică o curățire a depunerilor de contaminanți organici de pe fața fotografiei, ca și prezența polimerului de consolidare pe verso.

Cantitatea de polimer consolidant absorbită de suportul papetar al fotografiei s-a determinat prin cântărire înainte și după tratament, constatându-se reținerea a 1,8 g/m². Uniformitatea acoperirii a fost evidențiată prin măsurarea unghiului de contact în mai multe puncte de pe verso. De asemenea s-a constatat variația unghiului de contact de la 30°-35°, înainte de tratament la 95°-98°, după tratament, ceea ce demonstrează prezența peliculei consolidante hidrofobe de polimer.

BIBLIOGRAFIE:

1. Traian Negreja, Manual practic de fotografie, Ed. Bibliofilia, București, 1937, p 12-13,
2. E.A. Ioafis, Manual practic de fotografie, Ed. Tehnică, București, 1956,
3. B. Cattaneo, et al., Physico-chemical characterization and conservation issues of photographs dated between 1890 and 1910, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008) 277-284,
4. Ballard M.W., Baer N.S. Ethylene oxide fumigation: results and risk assessment. *Restaurator*. 1986; 7:143–168,
5. Valentin N. Biodeterioration of library materials. Disinfection methods and new alternatives. *The Paper Conservator*. 1986; 10:40–45,
6. A. Michaelsen et al. Monitoring the effects of different conservation treatments on paper-infecting fungi, *Int Biodeterior Biodegradation*, 2013 Oct; 84: 333–34.1,
7. E. G. Ioanid, D. R., S. Dunca, C. Tanase, High-frequency Plasma in Heritage Photo Decontamination, *Ann Microbiol*, 2010, 60:355–361,
8. C.C. Ponta, Irradiation Conservation of Cultural Heritage, 18(1), 22-24, 2008,
9. I. V. Moise, și colaboratori. Establishing the irradiation dose for paper decontamination, *Radiat Phys Chem* 81 (2012) 1045 – 1050,
10. Butterfield F.J. The potential long-term effects of gamma radiation on paper. *Studies in Conservation*. 1987; 32:181–191,
http://www.conservation-wiki.com/wiki/Paper_Conservation_Catalog, Paper Conservation Catalog,
11. Swan, A., Conservation of Photographic Print Collections, *LibrLiry Trt-'Izcl* 1981, 30, 267-296,
12. Penley Knipe, The Evaluation of Four Aqueous and Non-Aqueous Surface-Cleaning Techniques on Silver Gelatin Photographs, *Topics in Photographic Preservation, Volume 7*, 1997, Pages: 19-27,
13. http://bbinding.org/conference/images/pdf/presentations/7_laura_masia.pdf, Ancient Photographs and Photo Albums. Restoration and Conservation

REVENDICARE

Procedeu de decontaminare, curățire și consolidare pentru conservarea pe termen lung a fotografiilor, utilizând plasma rece de înaltă frecvență și consolidare cu polimeri specifici, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, în vederea decontaminării și curățirii, fotografia, fixată pe o ramă reglabilă de aluminiu, se introduce într-o incintă vidată din sticlă Pyrex, în plasma difuzată înafara descărcării active amorată între doi electrozi din sită de oțel inoxidabil, conectați la un generator de 13,5 MHz/100W, și este menținută 8-10 min. într-un amestec gazos de 10%-15% H₂ și 90%-85% Ar, la o presiune cuprinsă între $1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ mbar și o temperatură de 35-40° C, rama fiind antrenată în mișcare de rotație în jurul axei longitudinale cu viteza de 0,1 rot/sec. de un motor electric, în vederea unui tratament uniform pe ambele fețe, distanța dintre electrozi și fotografie reglându-se între 10 și 20 cm în funcție de gradul de încărcare microbiologică, iar în etapa a doua, în vederea consolidării, fotografia se scoate din incintă, se așează cu versoul spre exterior pe un platan metalic orizontal, de care este fixată electrostatic cu ajutorul unui corotron alimentat la 8 kV cc, și se depune pe suportul papetar o soluție apoasă de 3%-5% metil celuloză cu ados de 1% -2% ortofenil fenol, distribuită uniform cu ajutorul unei lame rectificată de cauciuc, ce baleiază suprafața cu viteză constantă, reglabilă în domeniul 1-3 cm/sec.