



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00690

(22) Data de depozit: 18/09/2018

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. 3/2020

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BERCU IONUȚ VASILE, STR.FLORILOR,
NR.2-6, ET.1, AP.1.4, MĂGURELE, IF, RO;
• DULIU OCTAVIAN GHEORGHE,
STR.AVRIG NR.26, BL. P18, SC.B, ET. 7
AP.74, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• SECU MIHAIL, STR.NERVA TRAIAN,
NR.23-25, BL.M71, SC.2, ET.6, AP.61,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) SISTEM DE ETICHETARE A OPERELOR DE ARTĂ, BAZAT
PE MARKERI MOLECULARI, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE
A ACESTUIA

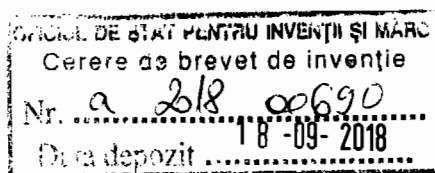
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de marcarea a operelor de artă pe suport plat, utilizată pentru stabilirea autenticității acestora. Metoda conform invenției constă în realizarea unui sistem de marcarea format dintr-un amestec din carbonat de calciu dopat cu Mn^{2+} , aminoacizi iradiați și compuși luminofori de tip pulberi nanocristaline de $NaYF_4$ sau $LiYF_4$ dopate cu pământuri rare, omogenizarea cu un liant de tip tempera, ulei de

in polimerizat sau liant acrilic, după care opera de artă se marchează prin inscripționarea unui set de caractere sau a unei pictograme, urmată de o etapă de verificare a amprentei spectrale din momentul marcării, și a unei probe de referință identică.

Revendicări: 5





SISTEM DE ETICHETARE A OPERELOR DE ARTA BAZAT PE MARKERI MOLECULARI ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA

Invenția se referă la obținerea unui nou tip de sistem de marcare a operelor de artă printr-un procedeu de etichetare a operelor de artă pe suport de: lemn, hârtie, carton, pânza, etc., prin etichetarea acestora cu markeri moleculari specifici. Sistemul prezintă proprietăți paramagnetice care sunt analizate cu ajutorul spectroscopiei de rezonanță electronică paramagnetică precum și de luminiscentă care sunt analizate cu ajutorul unor diode de tip laser.

Literatura de specialitate dar mai ales nevoile economice, *i.e.*, comerțul cu opere de artă, menționează importanța identificării operelor de artă prin intermediul unor sisteme care să prezinte un înalt grad de acuratețe în identificarea autenticității operelor de artă.

Până în prezent, singurele sisteme (*bazate pe metode științifice*) de stabilire a autenticității operelor de artă din categoria celor pe suport plat sunt cele care se bazează pe:

- analiza imaginilor radiografice[1].
- analiza compoziției pigmentilor efectuată prin fluorescență de raze X și spectroscopie Raman cu Transformată Fourier[1-3].
- analiza liantului prin spectroscopie de Infraroșu cu Transformată Fourier[4,5].
- analiza imagistică multispectrală [6].

Bibliografie

1. Newman R (1998) Applications of X-Rays in Art Authentication (Radiography, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 3315:31-41
2. Samoilescu S, Dului OG., Manea MM et al. (2017) A comparative study of two icons representing the "Coronation of the Virgin by the Holy Trinity": Walachia, 18th century and Transylvania, 19th century, Journal of Cultural Heritage, 27: 175-180
3. Moran TC, Kaye AD, Rao A et al. (2016) The roles of X rays and other types of electromagnetic radiation in evaluating paintings for forgery and restoration, Journal of Forensic Radiology and Imaging, 5: 38-46, doi: [10.1016/j.jofri.2016.02.001](https://doi.org/10.1016/j.jofri.2016.02.001)
4. Pile J, White R (1995) The Application of FTIR-Microscopy to the Analysis of Paint Binders in Easel Paintings. National Gallery Technical Bulletin 16:73-84 http://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/pile_white1995 (accessat 10.08.2018)
5. I Marinescu M, Emandi A, O.G. Dului OG et al. (2014), FT-IR, EPR and SEM-EDAX Investigation of Some Accelerated Aged Painting Binders – Vibrational Spectroscopy 73: 23-34
6. Pelagotti A, Del Mastio A, De Rosa A et al. (2008) Multispectral Imaging of Paintings - A way to material identification, IEEE Signal Processing Magazine 27:1-10
7. Christie's – the global art business - <https://www.christies.com/features/What-you-can-learn-from-the-back-of-a-painting-6359-1.aspx>
8. C.D. Negut, V. Bercu, O.G. Dului, Defects induced by gamma irradiation in historical pigments, Journal of Cultural Heritage 13 (2012) 397 – 403
9. I Van de Waal H, Würtenberger Th, Froentjes W eds. (1962) Aspects of Art Forgery, Springer-Science+Business Media, Heidelberg
10. I C. Bartha, C.E. Secu, C. E.; Matei, M. Secu, Crystallization kinetics mechanism investigation of sol-gel-derived NaYF₄:(Yb,Er) up-converting phosphors CRYSTENGCOMM Vol.19(34) p. 4992 (2017)
11. Bartha, C.E. Secu, M. Secu, Non-isothermal crystallization kinetics growth of LiYF₄(Yb,Er) nanoparticles Ceramics International 42 (2016) 18732-18736.

Sunt cunoscute procedee de obținere a sistemelor de autentificare a operelor de artă care constau în etichete, ștampile sau chiar incizii făcute cu fierul roșu sau descrieri exhaustive în care sunt menționate caracteristici specifice operei de artă cum ar fi cele de natură fizică, respectiv dimensiunile operelor de artă, natura suportului, semnătura autorului, sau a posesorului operei de artă respective[7].

Sistemele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: deteriorarea în timp, deteriorare prin acțiuni mecanice, alterarea prin acțiuni de restaurare, alterarea pigmentilor folosiți prin utilizarea radiațiilor ionizante de raze X [8]. De asemenea, un dezavantaj major în cazul procedeele mai sus prezentate îl constituie ușurința de reproducere și falsificare, în special în condițiile dezvoltării actuale a tehnicilor analitice[9].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obține un sistem de marcare a operelor de artă care oferă un grad ridicat de autenticitate, stabilitate în timp și rezistență la condiții variate de păstrare precum și la condiții de depozitare specifice, printr-un procedeu special conceput care constă în realizarea unui amestec multicomponent complex, cu concentrații variabile, format din: carbonați de calciu dopați cu ioni paramagnetice, *e.g.*, de Mn^{2+} , pulberi de aminoacizi iradiați și luminofori pe bază de nanocristale de $NaYF_4$ sau $LiYF_4$ dopate cu pământuri rare, ce emite lumină sub acțiunea radiației infraroșii. De asemenea, procedeu implică o etapa de verificare care se bazează atât pe utilizarea amprente spectrale înregistrată în momentul etichetării cât și prin utilizarea unei probe de referință care generează amprenta spectrală identică cu cea folosită în etichetare.

Invenția propusă constă în prepararea pentru fiecare operă de artă ce urmează a fi expertizată și autentificată ca și în cazul picturilor, gravurilor sau a acuarelelor noi, a unei cantități limitate formată dintr-un amestec de pulbere de calcit și aminoacizi iradiați, în proporții total aleatorii, cu un liant adecvat la care sa adaugă luminoforul. Cu aceasta pastă se marchează, *e.g.*, prin pensulare opera respectivă, cu un strat ce apoi poate fi semnată, iar după întărirea liantului urmează a fi macrofotografiată în domeniul vizibil al spectrului unde luminoforul emite lumină sub acțiunea radiației infraroșii produsă de o sursă spectrală. De asemenea, se realizează și măsurători spectroscopice pentru a se obține spectrele ionilor paramagnetici și ale aminoacizilor iradiați. Toate aceste date: macrofotografia împreună cu semnalele spectrale înregistrate urmează să fie stocate sub formă digitală.

De asemenea, se va stoca și o cantitate adecvată din pasta originală depusă pe o coală de hârtie sau suport identic cu cel folosit la opera de artă ce este marcată, cu dimensiuni similare cu makerul de pe opera de artă și în mai multe exemplare pentru a putea fi folosite în calitate de probă martor pentru diferite expertize. Aceste probe martor se arhivează și pot fi accesate în cazul unei expertize de stabilire a autenticității.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele sistemelor prin aceea că este îmbunătățită stabilitatea în timp și rezistența la acțiuni mecanice și totodată este înlăturată

posibilitatea alterării datorată acțiunilor de restaurare. Înlocuirea radiației ionizante cu radiație neionizantă, de tipul radiației de microunde și infraroșu conduce de asemenea la înlăturarea efectelor de distrugere a pigmentilor.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește o metodă rapidă și eficientă de obținere a unui sistem de marcarea care asigură imposibilitatea reproducerii și/sau falsificării a modului de etichetare, prin utilizarea analizei semnalor de rezonanță electronică paramagnetică produse de carbonații de calciu dopați cu Mn^{2+} și aminoacizi iradiați precum și a semnalelor de luminiscentă generate de luminofori. De asemenea, posibilitatea de a se face o analiză multispectrală folosindu-se de corelația dintre intensitatea și forma semnalelor de rezonanță electronică paramagnetică și concentrația sistemelor paramagnetice precum și raportul masic dintre componentele care alcătuiesc compusul complex folosit în etichetare.

Avantajele sistemului conform invenției constau în aceea că ofera un grad ridicat de autenticitate, stabilitate în timp și rezistență la condiții variate de păstrare precum și la condiții de depozitare specifice, comparativ cu produsele existente.

Avantajele procedeelelor de obținere a sistemului de marcarea a operelor de artă conform invenției constau în aceea că datorită compoziției specifice a amestecului complex format din: carbonați de calciu dopați cu Mn^{2+} , aminoacizi iradiați și luminofori se asigură imposibilitatea reproducerii modului de marcarea. Acest lucru se datorează faptului că sistemul este bazat pe semnale spectroscopice magnetice, de luminiscentă și colorimetrice unice și specifice, determinate de modul particular de variație a componentelor și de concentrația acestora.

Rezultatele investigației spectrometrice de rezonanță electronică paramagnetică și de luminiscentă sub acțiunea radiației infraroșii, realizate cu sistemul de marcarea a operelor de artă în urma elaborării procedeelelor de obținere, evidentiază amprente spectrale specifice formate atât din semnale individuale cât și din semnale multiple. Analiza multifuncțională a acestor semnale are ca și consecință utilizarea sistemului în orice domeniu în care se impune etichetarea produselor ce necesită un înalt grad de identificare, autenticitate și stabilitate.

Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

A. Metoda de sinteza a materialelor componente a amestecului complex

a. Obținerea de CO_3 – folosind metoda coprecipitării

300..500 mg de $CaCl_2$ se dizolvă în 10 mL de apă distilată sterilizată peste care se adaugă o cantitate de soluție de $MnCl_2$ de concentrație de 0,100...0,150 ppm. Amestecul se omogenizează cu 300...500 mg de $NaCO_3$ dizolvat în 20 mL de apă distilată sterilizată, proces urmat de coprecipitarea $CaCO_3$ dopat cu ionul de Mn^{2+} .

b. Obținerea de aminoacizi iradiați

Aminoacizi de puritate analitică (puritate > 99,5 %) se iradiaza cu radiații gama (Co-60 sau Cs-137) la un debit de doză în domeniul 10 Gy/h ...10 kGy/h.

c. Obținerea de compusi luminofori



Compusii luminofori ce emit luminescenta sub actiunea radiatiei infrarosii, constau din pulberi nanocristaline de NaYF_4 sau LiYF_4 dopate cu pamanturi rare ce se obtin prin metode chimice precum sol-gel sau precipitare in solventi, urmata de calcinare[10,11].

B. Obtinerea sistemului de etichetare a operelor de arta bazat pe markeri moleculari

Se realizează amestecul multicomponent alcătuit din 100...200 mg de CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} în concentrație de 0,1...10 ppm, 10...20 mg de aminoacid iradiat între 10 ... 200 kGy și 10,00...20,00 mg de compus luminofor NaYF_4 sau LiYF_4 dopate cu pamanturi rare (Yb 1...5%, Er 1...5%, Gd 1...30% interval de concentrație molară ale dopanților de pământuri rare) .

Raportul masic al componentelor: CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} , aminoacid iradiat și compus luminofor este variabil putând fi cuprins între rapoarte echivalente masic și diferite rapoarte de ordine de marime diferite, ceea ce generează specificitatea semnalului spectroscopic.

Amestecul constituit din materialele paramagnetice (CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} , aminoacid iradiat) și luminofor se omogenizează cu un liant adecvat în raport masic variabil 1:0.5...1:5 (m/m). Acest liant poate fi: liant pentru tempera cu ou, ulei de în polimerizat sau liant acrylic. În plus, sistemul de markeri moleculari aplicat poate fi personalizat prin înscrisiunea unui set de caractere sau a unei pictograme pusă în evidență de compusul de luminofor.

Rezultatele testării repetate prin spectrometrie de rezonanță electronică paramagnetică și de luminescență au demonstrat reproductibilitatea și acuratetea semnalelor generate de sistemul de marcare a operelor de arta.

Rezultatele testării stabilității în timp realizată printr-un procedeu de îmbătrânire accelerată au evidențiat reproductibilitatea semnalelor de rezonanță electronică paramagnetică și de luminescență după expunerea acestora timp de 2 zile la temperatura de 80 °C.

REVENDICĂRI

1. Produsului de tip sistem de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari **caracterizat prin aceea că**, asigură un grad ridicat de autenticitate, stabilitate în timp și rezistența la condiții variate de păstrare precum și la condiții de depozitare specifice.
2. Produsului de tip sistem de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prezintă proprietăți paramagnetice și de luminiscentă, generate de amestecul multicomponent de CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} , aminoacizi iradiați și de compuși luminofor dopați cu pamânturi rare ce emit luminiscentă sub acțiunea radiației infraroșii.
3. Produsului de tip sistem de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari conform revendicării 1,2, **caracterizat prin aceea că**, este format dintr-un amestec cu concentrații variabile de materiale paramagnetice, luminofor și liant de tip tempera cu ou, ulei de in polimerizat sau liant acrylic.
4. Produsului de tip sistem de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari conform revendicării 1,2,3, **caracterizat prin aceea că**, poate fi personalizat prin înscricționarea unui set de caractere sau a unei pictograme evidentiată de compusul luminofor.
5. Procedu de obținere a sistemului de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari conform revendicării 1,2,3,4 **caracterizat prin aceea că**, este realizat prin omogenizarea amestecului multicomponent care generează o analiză multifuncțională bazată pe semnale individuale și semnale multicomponente corelate specific cu concentrațiile componentelor amestecului, procedu care implică și o etapă de verificare care se realizează atât cu semnalele obținute în momentul etichetării cât și cu o proba de referință care generează amprenta spectrală identică cu cea folosită în etichetare.