



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00690**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2024** BOPI nr. **5/2024**

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

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
THEA C. MORAN Ș.A., "THE ROLES OF X
RAYS AND OTHER TYPES OF
ELECTROMAGNETIC RADIATION IN
EVALUATING PAINTINGS FOR FORGERY
AND RESTORATION", JOURNAL OF
FORENSIC RADIOLOGY AND IMAGING,
VOL. 5, PP. 38-46, 2016; J. PILC AND R.
WHITE, "THE APPLICATION OF
FTIR-MICROSCOPY TO THE ANALYSIS OF
PAINT BINDERS IN EASEL PAINTINGS",
NATIONAL GALLERY TECHNICAL
BULLETIN, VOL. 16, 1995; J.
ARSLANOGLU Ș.A., "AN IMPROVED
METHOD OF PROTEIN LOCALIZATION IN
ARTWORKS THROUGH SERS
NANOTAG-COMPLEXED ANTIBODIES",
ANAL BIOANAL CHEM, 2011

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



RO 133979 B1

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

7 Literatura de specialitate dar mai ales nevoile economice, adică, comerțul cu opere
8 de artă, menționează importanța identificării operelor de artă prin intermediul unor sisteme
9 care să prezinte un înalt grad de acuratețe în identificare a autenticității operelor de artă.

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

12 - analiza imaginilor radiografice [**Newman R., (1998), Applications of X-Rays in Art
13 Authentication (Radiography, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence), Progegdingj of
14 SPIF, - The International Socicis for Optical Engineering, 3315:31-41**];

15 - analiza compoziției pigmentilor efectuată prin fluorescență de raze X și spectro-
16 scopie Raman cu Transformată Fourier [**Newman R., (1998), Applications of X-Rays in Art
17 Authentication (Radiography, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence), Progegdingj of
18 SPIF, - The International Socicis for Optical Engineering, 3315:31-41; Samoilescu S.,
19 Duliu O.G., Manea M.M. et al., (2017), A comparative study of two icons representing
20 the "Coronation of the Virgin by the Holy Trinity": Walachia, 18th century and
21 Transylvania, 19th century, Journal of Cultural Heritage, 27: 175-180; Moran T.C., Kaye
22 A.D., Rao A. et al., (2016), The roles of X rays and other types of electromagnetic
23 radiation in evaluating paintings for forgery and restoration, Journal of Forensic
24 Radiology and Imaging, 5: 38-46, doi: i0.1016/j.iofri.2016.02.001**];

25 - analiza liantului prin spectroscopie de Infraroșu cu Transformată Fourier [**Pilc J.,
26 White R., (1995), The Application of FTIR-Microscopy to the Analysis of Paint Binders
27 in Easel Paintings. National Gallery Technical Bulletin, 16:73-84,
28 http://www.nationalgallerz.org.uk/technical-bulleti/pilc_white1995 (accessat 10.08.201
29 8); I. Marinescu M., Emandi A., O.G. Duliu O.G. et al. (2014), FT-IR, EPR and SEM-EDAX
30 Investigation of Some Accelerated Aged Painting Binders - Vibrational Spectroscopy,
31 73: 23-34**];

32 - analiza imagistică multispectrală [**Pelagotti A., Del Mastio A., De Rosa A. et al.,
33 (2008), Multispectral Imaging of Paintings - A way to material identification, IEEE
34 Signal Processing Magazine 27:1-10**].

35 Sunt cunoscute procedee de obținere a sistemelor de autentificare a operelor de artă
36 care constau în etichete, ștampile sau chiar incizii făcute cu fierul roșu sau descrieri
37 exhaustive în care sunt menționate caracteristici specifice operei de artă, cum ar fi, cele de
38 natură fizică, respectiv dimensiunile operelor de artă, natura suportului, semnătura autorului,
39 sau a posesorului operei de artă respective [**Christie's - the global art business -
40 [https://www.christies.com/features/What-you-can-learn-from-the-back-of-a-painting-
41 6359-1.aspx](https://www.christies.com/features/What-you-can-learn-from-the-back-of-a-painting-6359-1.aspx)**].

42 Sistemele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de
43 dezavantaje cum ar fi: deteriorarea în timp, deteriorare prin acțiuni mecanice, alterarea prin
44 acțiuni de restaurare, alterarea pigmentilor folosiți prin utilizarea radiațiilor ionizante de raze
45 X [**C.D. Negut, V. Bercu, O.G. Duliu, Defects induced by gamma irradiation in historical
46 pigments, Journal of Cultural Heritage, 13, (2012), 397-403**]. De asemenea, un deza-
47 vantaj major în cazul procedeele mai sus prezentate îl constituie ușurința de reproducere și

falsificare, în special în condițiile dezvoltării actuale a tehnicilor analitice [I. Van de Waal H, Würtenberger Th, Froentjes W eds. (1962), *Aspects of Art Forgery*, Springer-Science+Business Media, Heidelberg]. 1
3

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obține un sistem de marcarea 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 paramagnetici, de ex., Mn^{2+} , pulberi de aminoacizi iradiați și luminofori pe bază de nanocristale de $NaYF_4$ sau $LjYF_4$ dopate cu pământuri rare, ce emite lumină sub acțiunea radiației infraroșii. De asemenea, procedeul implică o etapă 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. 5
7
9
11
13

Invenția propusă constă în prepararea pentru fiecare operă de artă ce urmează a fi expertizată și autenticată 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 se adaugă luminoforul. Cu această pastă se marchează, de ex., prin pensulare opera respectivă, cu un strat ce apoi poate fi semnat, 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. 15
17
19
21
23

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 care a fost 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. 25
27

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele sistemelor existente 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. 29
31
33

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 modului de etichetare, prin utilizarea analizei semnalelor 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. 35
37
39
41

Avantajele sistemului conform invenției constau în aceea că oferă 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. 43
45

Avantajele procedurii 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 imposibili 47

1 tatea reproducerii modului de marcare. Acest lucru se datorează faptului că sistemul este
bazat pe semnale spectroscopice magnetice, de luminiscentă și colorimetrice unice și
3 specifice, determinate de modul particular de variație a componentelor și de concentrația
acestora.

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

11 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.

A. Metoda de sinteza a materialelor componente a amestecului complex

13 *a. Obținerea de CO_3^{2-} folosind metoda coprecipitării*

15 300...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,
17 proces urmat de coprecipitarea CaCO_3 dopat cu ionul de Mn^{2+} .

b. Obținerea de aminoacizi iradiați

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

21 *c. Obținerea de compuși luminoși*

23 Compușii luminoși ce emit luminiscentă sub acțiunea radiației infraroșii, constau
din pulberi nanocristaline de NaYF_4 sau LiYF_4 dopate cu pământuri rare ce se obțin prin
metode chimice precum sol-gel sau precipitare în solvenți, urmată de calcinare [I. C. Bartha,
25 C. E. Secu, C. E.; Matei, M. Secu, **Crystallization kinetics mechanism investigation of
sol-gel-derived NaYF_4 :(Yb, Er) up-converting phosphors CRYSTENGGCOMM, Vol.
19(34), p. 4992, (2017); Bartha, CE. Secu, M. Secu, **Non-isothermal crystallization
kinetics growth of LiYF_4 (Yb, Er) nanoparticles Ceramics International, 42, (2016),
27 18732-18736].****

29 *B. Obținerea sistemului de etichetare a operelor de artă bazat pe markeri moleculari*

31 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
33 și 10,00...20,00 mg de compus luminoș NaYF₄ sau LiYF₄ dopat cu pământuri rare (Yb
1...5%, Er 1...5%, Gd 1...30% interval de concentrație molară ale dopanților de pământuri
35 rare).

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

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

45 Rezultatele testării repetate prin spectrometrie de rezonanță electronică paramagne-
tică și de luminiscentă au demonstrat reproductibilitatea și acuratețea semnalelor generate
de sistemul de marcare a operelor de artă.

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

1. Sistem de etichetare a operelor de artă pe bază de markeri moleculari **caracterizat prin aceea că** constă dintr-un amestec de CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} , alanină iradiată între 10...200 kGy, un compus luminofor, selectat dintre NaYF_4 sau LiYF_4 , dopat cu pământuri rare, Yb, Er și Gd într-un raport masic cuprins între 1:1:1...10:1:1, omogenizat cu un liant de tip tempera cu ou, ulei de in polimerizat, sau liant acrilic într-un raport masic cuprins între 1:0,5...1:5. 3 5 7
2. Sistem de etichetare a operelor de artă pe bază de markeri moleculari conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, prezintă proprietăți paramagnetice, determinate prin spectrometrie de rezonanță electronică paramagnetică cu spectre cu valori ale factorul giromagnetic cuprinse între $g = 2,0014...2,0064$ și proprietăți de luminiscentă sub acțiunea radiației infraroșii, care are trei picuri caracteristice la lungimile de undă 520...530 nm, 530...550 nm, 650...670 nm. 9 11 13
3. Sistem de etichetare a operelor de artă pe bază de markeri moleculari conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, poate fi personalizat prin inscripționarea unui set de caractere sau a unei pictograme evidențiată de compusul luminofor. 15 17
4. Procedeu de obținere a sistemului de etichetare a operelor de artă pe bază markeri moleculari conform revendicările 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că**, acesta cuprinde: 19
- etapa de sinteză a CaCO_3 dopat cu ionul de Mn^{2+} , realizată prin dizolvarea CaCl_2 în apă distilată sterilizată peste care se adaugă o soluție de MnCl_2 , amestecul rezultat fiind omogenizat cu NaCO_3 dizolvat în apă distilată sterilizată și apoi, coprecipitat pentru obținerea CaCO_3 dopat cu ionul de Mn^{2+} în concentrație de 0,1...10 ppm; 21 23
 - etapa de iradiere a alaninei de puritate analitică > 99,5% cu radiații gama de tip Co-60 sau Cs-137, la un debit de doză în domeniul 10...10 kGy/h; 25
 - etapa de realizare a amestecul multicomponent alcătuit din CaCO_3 dopat cu Mn^{2+} , alanină iradiată și compus luminofor NaYF_4 sau LiYF_4 dopat cu pământuri rare, Yb 1...5%, Er 1...5%, Gd 1...30% într-un raport masic al componentelor de 1:1:1...10: 1:1; și 27
 - etapa de omogenizarea amestecul multicomponent obținut anterior cu un liant de tip liant pentru tempera cu ou, ulei de in polimerizat sau liant acrilic într-un raport masic 1:0.5...1:5, rezultând astfel un sistem de etichetare a operelor de artă pe bază de markeri moleculari. 29 31

