



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00380**

(22) Data de depozit: **04/07/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2024 BOPI nr. 1/2024

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **COMPLEXUL NAȚIONAL MUZEAL "MOLDOVA" IAȘI, PIAȚA ȘTEFAN CEL MARE ȘI SFÂNT NR. 1, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA, STR. VOILA NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59, SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IANCU LORENA, BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GRIGORESCU RAMONA MARINA, CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A, SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DAVID MADALINA ELENA, SOS.BERCENI NR.100, BL.CORP A, ET.6, AP.31, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GEBA MARIA, STR.C.NEGRI 62, BL.C2, SC.D.ET.1, AP.3., IAȘI, IS, RO**

(54) **SISTEM COMPOZIT CU ROL ANTIMICRONBIAN ȘI INDICATOR DE OXIGEN PENTRU INCINTE DE PREZERVARE SI CONSERVARE A ARTEFACTELOR DE PATRIMONIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui sistem compozit și la utilizarea acestuia ca indicator de oxigen pentru incinte în care sunt depozitate obiecte de patrimoniu pe suport papetar. Procedeu, conform invenției, constă în amestecarea a 87...90% soluție de colorant albastru de metilen având o concentrație de 0,1...0,2% cu rol de indicator de oxigen, prin dizolvare în alcool izopropilic și apă distilată în raport masic alcool/apă de 2...2,2/3...3,1, la o temperatură de 20°C, timp de 10 min, cu 1,5...3,6% hidroxiapatită (HAp) cu rol de transportor, consolidant pentru hârtie și agent de dezinfectie biologică, având dimensiunea particulelor de 25...35 nm, cu 7...10% carboximetilceluloză (CMC) cu rol de transportor și agent de îngroșare, având dimen-

siunea particulelor de 40...120 nm și un grad de gonflare de 2 g/g CMC și cu 0,08...0,15% zaharoză ca agent reducător, se continuă amestecarea la o viteză de rotație de 290...350 rpm, la temperatura camerei rezultând un compozit sub formă de pastă de culoare albastru. Utilizarea constă în realizarea indicatorului de oxigen prin depunerea sistemului compozit, conform invenției, pe un suport de hârtie sau material textil, introducerea în incinta în care se află documentul pentru conservare aflat în mediu inert de azot și monitorizarea prezenței oxigenului prin urmărirea culorii indicatorului de oxigen din incintă.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).

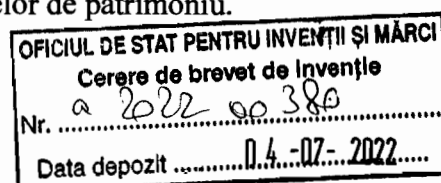


**SISTEM COMPOZIT CU ROL ANTIMICROBIAN ȘI INDICATOR DE OXIGEN
PENTRU INCINTE DE PREZERVARE ȘI CONSERVARE A ARTEFACTELOR DE
PATRIMONIU**

Prezenta invenție se referă la un sistem compozit care permite monitorizarea oxigenului din interiorul incintelor în care se află depozitate obiecte de patrimoniu din hârtie, sau alte materiale pentru prezervarea acestora, concomitent cu eliberarea unui consolidant precum hidroxiapatita (HAp), prezent în acest compozit cu rol antimicrobian utilizat pentru dezacidificarea obiectelor de patrimoniu prezente în incintă, asigurând condiții de siguranță de păstrare a obiectelor de patrimoniu. Se cunoaște faptul ca multe artefacte din patrimoniul național sau internațional trebuie conservate într-un mediu lipsit de oxigen. Artefactele de lemn sub forma ambarcațiunilor se păstrează, se conservă în mediul marin în care oxigenul lipsește sau este în concentrație scăzută. Artefactele sub forma documentelor pe suport papetar care conțin texte ce reprezintă dovezi și valori incontestabile ale existenței și evoluției societății omenesci pot fi afectate de diverși factori distructivi. De aceea se impun măsuri de conservare și păstrare ale acestor artefacte.

Degradarea hârtiei se datorează în special unei acidități excesive și se identifică printr-o tonalitate galbenă, brună, cu puncte de foxing, transparentizare și fragilizări accentuate pe porțiuni zonale sau integrale ale hârtiei. Aceste distrugerii sunt datorate poluanților și compușilor derivați din aceștia, dar și a acțiunii unor ciuperci precum *Aspergillus* și *Penicillium*. Microorganismele consumă materialul cărții și elimină resturi de natură acidă ce atacă chimic foaia de hârtie. Prezența acestor microorganisme și a unor insecte este diminuată și stopată prin expunerea obiectelor atacate într-o atmosferă cu un conținut scăzut de oxigen și în acest sens există mai multe metode de lucru: scăderea concentrației de O₂ prin introducerea unui gaz inert, introducerea unui absorbant de oxigen și sigilarea incintei. În acest fel se reduce intensitatea proceselor de degradare ale obiectelor de patrimoniu. Insectele mor prin lipsa oxigenului necesar în respirație și, mai ales, prin deshidratarea ce are loc în timpul tratamentului.

Din aceste considerente, se impune utilizarea unor sisteme de monitorizare a oxigenului, prin care să se poată identifica prezența oxigenului responsabil de posibilele procese de degradare ale artefactului dar și de eliberarea în timp a unor compoziții care distrug microorganismele. Sistemele de monitorizare pot consta fie din sisteme electronice de determinare a concentrației de oxigen, fie din sisteme cromatice ce pot pune în evidență prezența oxigenului în incintele de depozitare a obiectelor de patrimoniu.



Cel mai simplu astfel de sistem se bazează pe albastrul de metilen, care solubilizat în apă poate fi utilizat prin combinație cu diverși agenți de umplere, cum ar fi zeoliți, celuloză, sau pulberi de hidroxizi metalici.

Primul raport privind indicatorii de oxigen a fost introdus în anii 1970 inspirat de experimentul "Blue Bottle". Descoperirile în domeniu existente până în acest moment, sunt:

Brevetul RO126570 (A2) avînd titlul **Compoziție și procedeu de tratare, restaurare chimică și desinfecție biologică a suprafeței hârtiei istorice cu nanoparticule de hidroxiapatită (HA)**, prezintă prepararea și aplicarea unei suspensii de HA 0,8% în izopropanol pentru restaurarea chimică și desinfecția biologică (pentru ciupercile *Aspergillus* și *Penicillium*) a suprafeței hârtiei deteriorate.

Brevetul BG2736U1 „System for preservation and conservation of art objects”, prezintă un sistem de prezervare și conservare a lucrărilor de patrimoniu cultural care este mai eficient în tratarea dăunătorilor. Sistemul conține o cameră în care sunt amplasate obiectele care trebuie supuse dezinfecției, dezinfecției sau protecției preventive. Aceasta invenție are dezavantajul că utilizează surse de gaz extern: butelie de gaz sau un generator de azot, ceea ce implică riscuri de aprindere, și de asemenea are dezavantajul că în aceeași incintă sunt plasate un senzor de temperatură, un senzor de umiditate și un senzor de oxigen care sunt conectate la unitatea de control, ceea ce impune riscuri de amplasare și spațiu.

Brevetul AU 750248, US62588833, intitulat **Oxygen scavenging system and compositions**, prezintă un sistem de curățare a oxigenului și o compoziție capabilă să furnizeze activitate bună de absorbție a oxigenului, în care sistemul cuprinde un material hidrotalcit anionic modificat și o tranziție sursă de ioni metalici. Invenția are ca dezavantaj sinteza dificilă a unui hidrotalcit cu substituent fenolat, instabil și greu de sintetizat.

Brevetul US 416981, intitulat **Oxygen indicator**, prezintă un indicator de oxigen care cuprinde cel puțin un colorant, cel puțin o substanță alcalină și cel puțin un agent reducător. Dezavantajul acestei invenții constă în utilizarea unei mari diversități de coloranți, și a hidroxidului de sodiu, care are un grad ridicat de alcalinitate dăunător pentru hârtie, din cauza agresivității sodei caustice.

Invenția noastră se referă la un sistem compozit indicator al oxigenului din incintele de prezervare a cărților sau manuscriselor vechi sau hârtiei istorice degradate, cu posibilitatea consolidării porțiunilor afectate ale acesteia prin utilizarea de hidroxiapatită prezentă ca transportor și CMC ca agent de îngroșare în sistemul compozit propus. Sunt prezentate atât prepararea sistemului compozit cât și incinta și modalitatea de monitorizare a oxigenului în incintele în care este depozitat artefactul de hârtie sau din alt material.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea unui sistem compozit **(hidroxiapatita/albastru metilen/carboximetil celuloza/zaharoza)** pentru monitorizarea oxigenului din interiorul unei incinte în care se află obiectele de patrimoniu și eliberarea unui consolidant precum hidroxiapatita pentru atacul asupra bacteriilor ce se pot dezvolta în prezența oxigenului. Sistemul compozit conține albastru metilen, cu rol de "indicator de oxigen" ce prezintă o schimbare reversibilă a culorii, are un timp de viață mare și o sensibilitate ridicată. Acest colorant este amestecat cu hidroxiapatita și carboximetil celuloza (cu rol de transportori și agenți de îngroșare) și zaharoza (agent reducător) ce permite reversibilitatea culorii albastrului metilen și realizarea sistemului în stare solidă. Ca solvent se utilizează alcool izopropilic, solvent prietenos mediului și cu volatilitate medie. Importanța acestei invenții rezidă în utilizarea HAp cunoscut ca și consolidant pentru hârtie, prezent în acest compozit cu rol de transportor, și care poate asigura dezacidifierea obiectelor de patrimoniu prezente în această incintă cu efect antibacterian. Hidroxiapatita (HAp) este prezentă sub formă de nanoparticule, preparată prin mojararea într-un vibrator a unei pulberi de hidroxiapatită, până ce aceasta a atins dimensiuni de circa 30 nm. Tot ca și transportor și agent de îngroșare se utilizează carboximetil celuloză (CMC).

Compoziția include coloranți redox (cum ar fi albastrul de metilen), compuși de bază de tipul hidroxiapatita și compuși reducători care pot fi zaharurile reducătoare, precum și solvenți, precum apa sau alcoolii, dar și agenți de umplere și îngroșare: zeoliți, silicagel, materiale celulozice, polimeri.

Sistemul compozit poate fi sub forma de etichete, acoperiri imprimate și tablete sau pot fi laminate în pelicule polimerice sau textile. Obiectul de patrimoniu este depozitat într-o incintă din plexiglas, etanș, foarte puțin permeabil la oxigen și rezistent la perforare prevăzut cu duze și supape prin care se extrage oxigenul și se poate introduce azot gazos.

Sistemul compozit este constituit din 87... ..90% soluție de albastru de metilen 0,1..0,2% dizolvat în alcool izopropilic și apa distilată ,raport masic alcool/apa 2..2,2/3..3,1, hidroxiapatită HAp 1,5 ...3,6% având dimensiunea particulelor de 25...35 nm, 7...10% carboximetil celuloza CMC cu dimensiunea particulelor de 40....120 nm cu un grad de gonflare de 2g/g CMC, 0,08..0,15% zaharăză procente exprimate în total masă compozit.

Prezenta invenție se referă la o nouă compoziție pentru monitorizarea oxigenului în incintele de păstrare în condiții de siguranță a obiectelor de patrimoniu. Motivația pentru utilizarea acestui sistem compozit este ușurința preparării sale, capacitatea de indicare a oxigenului, capacitatea de a proteja suportul papetar, prin prezenta HAp cunoscută ca și consolidant și agent de dezinfecție biologică. Procedul de obținere a sistemului compozit cu

dublu rol de indicator de oxigen și eliberare de compozit antibacterian constă în dizolvarea într-o instalație prevăzută cu agitator magnetic a unei cantități de albastru de metilen 0,1...0,2%, în soluție de alcool izopropilic și apă distilată într-un raport masic cuprins între 2..2,2/3..3,1 la o viteză de rotație de 150 -200 rot/min timp de 10 minute la temperatura de 20 °C realizându-se astfel o soluție cu o concentrație de 0,1...0,2% albastru de metilen. Peste soluția astfel obținută se adaugă o cantitate de nanoparticule de hidroxiapatită având dimensiunea particulelor de 25...35 nm, o cantitate de carboximetil celuloza având dimensiunea particulelor de 40....120 nm și zaharoză continuându-se amestecarea la o viteză de rotație de 290 ...350 rpm, la temperatura camerei de 20 °C până la realizarea unei paste de culoare albastru.

Pasta astfel obținută se depune pe un suport, de diverse dimensiuni (de exemplu 100x20, 50x30 mm) în funcție de mărimea incintei, de hârtie sau pe un suport de material textil, prin diverse procedee, de exemplu prin pensulare sau aplicare cu racletă și se depune în incinta în care se află piesa/documentul pentru conservare și păstrare, incintă în care se introduce azot cu debit de 3 l/h timp de câteva minute. Prezența azotului în incintă va conduce la albirea sistemului compozit, în cazul în care etanșarea incintei are deficiențe și aerul poate pătrunde, prezentă oxigenului va determina reparația colorării sistemului compozit în albastru și implicit dezvoltarea unor microorganisme. Pentru contracararea efectului distrugător al acestor microorganismse sistemul compozit va elibera ionii de HAp. Operatorul poate interveni pentru atunci când sistemul compozit își schimbă culoarea în albastru, introducând o cantitate de azot.

Pasta astfel obținută se poate păstra într-un recipient închis, acoperit cu Parafilm la temperatura camerei până la utilizare acesteia.

Pentru tratarea porțiunilor îngălbenite, decolorate și fragilizate ale hârtiei și conservarea/păstrarea obiectelor în incinta cu atmosferă de azot care conține sistemul compozit se execută următoarele operații:

1. Desprăfuirea mecanică, operație efectuată care s-a realizat cu o pensulă moale, în nișă cu ventilație slabă;
2. Indreptarea prin mijloace mecanice a filelor supuse tratamentului cu o pensulă moale și cu un fălțuitor de os;
3. Curățarea mecanică uscată: cu praf de gumă și radieră;
4. Indepărtarea depozitelor de ceară cu bisturiul;

5. Introducerea în incinta de prezervare a cărții supusă tratamentelor de curățare mai sus menționate și a sistemului compozit, fără a avea intra în contact direct cu cartea supusa prezervării
6. Realizarea mediului inert în incinta (30 x 20 x 20 cm) prin barbotarea de azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute.
7. Monitorizarea prezenței oxigenului prin urmărirea culorii indicatorului de oxigen din incinta de prezervare. Culoarea albastru începe să repara după pătrunderea aerului cu conținut de oxigen (în cazul nostru sistemul compozit a devenit albastru din alb după 21 de zile fapt datorat unei etanșietăți scăzute a sistemului incintei), moment în care se inertizează din nou incinta prin barbotarea de azot.

Noutatea și avantajele pe care le oferă invenția constau în:

- Realizarea indicatorului de oxigen albastru de metilen pe suport hârtie sau textil
- Alcoolul izopropilic are o toxicitate redusă, este volatil, are tensiune superficială redusă și este prietenos mediului.
- Utilizarea de agenți transportori și de îngroșare a nanoparticulelor de hidroxiapatită $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ și a carboximetil celulozei (CMC), acestea fiind amestecate cu soluția de albastru metilen și glucoză;
- În comparație cu metodele existente până la acest moment și utilizate în prezent, în multe depozite de cărți, arhive și biblioteci, compoziția hidroxiapatită și a carboximetil-celulozei utilizate de noi, are următoarele avantaje:
 - (1) nanoparticulele de HAp și CMC nu sunt toxice, ele fiind recunoscute drept materiale biocompatibile;
 - (2) prezintă dezavantaje minore din punct de vedere al solventului utilizat (izopropanol);
 - (3) prezența HAp stopează riscul reapariției acidității hârtiei, asigurând depozitul alcalin al hârtiei din incintă.

Se prezintă în continuare exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

0,1 grame de albastru de metilen se amestecă, pentru dizolvare, în 100 grame soluție de alcool izopropilic cu apa distilată, raport masic 2/3, într-o instalație prevăzută cu agitator magnetic la o viteză de rotație de 100 rot/min timp de 10 minute la temperatura de 20 °C. După care se introduc 2 g particule de dimensiunea de 30 nm de HAp, 10g particule de CMC și 0,1 g de zaharoză și se amestecă prin agitare magnetică la viteza de 300 rpm, la temperatura camerei, timp de 5 minute până la formarea unei paste de culoare albastru. Pasta

se depune pe un suport de hârtie sau textil și se introduce în incinta în care se barbotează azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute, concentrația de oxigen de rămasă în incintă a fost de 0,1%, perioadă după care pasta își modifică culoarea devenind albă. Prin introducerea aerului cu o concentrație de oxigen mai mare de 0,1% se constată revenirea la culoarea albastru a pastei – ceea ce indică faptul că în incintă există oxigen.

Exemplul 2

Se lucrează la fel ca în exemplul 1 cu excepția faptului că se folosesc 0,2 g de albastru de metil. Pasta se depune pe un suport de hârtie sau textil și se introduce în incinta în care se barbotează azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute, concentrația de oxigen de rămasă în incintă a fost de 0,1%, perioadă după care pasta își modifică culoarea devenind albă. Prin introducerea aerului cu o concentrație de oxigen mai mare de 0,1% se constată revenirea la culoarea albastru a pastei – într-un interval de timp mai scurt ca în cazul 1, ceea ce indică faptul că în incintă există oxigen.

Exemplul 3

Se lucrează la fel ca în cazul 1 dar se folosește 4 g HAp, 8 g CMC și 0,15 g zaharoză. Pasta se depune pe un suport de hârtie sau textil și se introduce în incinta în care se barbotează azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute, concentrația de oxigen de rămasă în incintă a fost de 0,1% , perioadă după care pasta își modifică culoarea devenind albă. Se constată menținerea sub forma de gel timp de 2 luni dacă este păstrat în vase acoperite cu parafilm pentru menținerea unei atmosfere antimicrobiene.

Exemplul 4

Se lucrează la fel ca în cazul 3 dar se folosește 4 g HAp, 10 g CMC și 0,15 g zaharoză. Pasta se depune pe un suport de hârtie sau textil și se introduce în incinta în care se barbotează azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute, concentrația de oxigen de rămasă în incintă a fost de 0,1% , perioadă după care pasta își modifică culoarea devenind albă. Se constată menținerea sub forma de gel timp de 2 luni dacă este păstrat în vase acoperite cu parafilm pentru menținerea unei atmosfere antimicrobiene.

**SISTEM COMPOZIT CU ROL ANTIMICROBIAN ȘI INDICATOR DE OXIGEN
PENTRU INCINTE DE PREZERVARE ȘI CONSERVARE A ARTEFACTELOR DE
PATRIMONIU**

Revendicări

1. Sistem compozit cu rol antimicrobian și indicator de oxigen pentru incinte de prezervare și conservare a artefactelor de patrimoniu **caracterizat prin aceea că este constituit** din 87... 90% soluție de albastru de metilen 0,1..0,2% dizolvat în alcool izopropilic și apa distilată, raport masic dintre alcool și apă 2..2,2/3..3,1, hidroxiapatită HAp 1,5 ...3,6 %, 7...10% carboximetil celuloza CMC, 0,08..0,15% zaharoză, procente exprimate în total masă compozit.
2. Sistem compozit cu rol antimicrobian și indicator de oxigen pentru incinte de prezervare și conservare a artefactelor de patrimoniu **conform revendicării 1 caracterizat prin aceea că** dimensiunea particulelor de hidroxiapatită HAp este de 25...35 nm, carboximetil celuloza CMC cu dimensiunea particulelor de 40....120 nm și un grad de gonflare apa de 2g/g.
3. Incintă pentru prezervare și conservare a artefactelor de patrimoniu în care se barbotează gaz de azot cu debit 3 l/h timp de 3 minute, concentrația de oxigen de rămasă în incintă este de 0,1% caracterizată prin aceea că sistemul compozit realizat conform revendicării 1, este dispus în interior pe un suport de hârtie, textil sau alt material împreună cu piesa/documentul supus conservării, păstrării.
4. Procedeu de realizare a sistemului compozit cu rol antimicrobian și indicator de oxigen pentru incinte de prezervare și conservare a artefactelor de patrimoniu conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că după realizarea unei solutii alccolice în apa în concentrație de 01...0.2% albastru de metil se amestecă la temperatura de 2 °C, viteza de rotație de 290 ...350 rpm, până la realizarea unei paste de culoare albastru care se depune prin pesulare sau cu o racletă pe un suport de hîrtie sau textil de diverse dimensiuni, de exemplu 100x20 mm.