



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00542

(22) Data de depozit: 06/09/2022

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

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

(54) **GEL MAGNETIC PENTRU CURĂȚAREA SUPRAFEȚELOR
PICTATE ȘI PROCEDU DE OBȚINERE ȘI DE UTILIZARE
AL ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material sub formă de gel utilizat pentru curățarea, resaturarea, conservarea artefactelor din patrimoniul cultural al suprafețelor pictate. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: preparare a unui gel de alginat prin amestecarea a 28,7...30,6% soluție de alginat de sodiu cu 1,5...1,65% glicerină cu rol de plastifiant, 3,2...9,3% carboximetil celuloză ca agent de gonflare, 29...31,1% soluție de chitosan și 31,3...33,5% soluție de clorură de calciu, ultrasonarea amestecului timp de 2 h, urmată de încorporarea în gel a

0,03...0,05 g particule de pulbere de ferită de cobalt/10 g gel, rezultând un gel magnetic care se menține într-o soluție de clorură de calciu pentru reticularea lanțurilor de alginat și definitivarea consistenței moi a gelului magnetic adecvată pentru depunere/îndepărtarea cu ușurință de pe suprafața supusă operației de curățare.

Revendicări: 4
Figuri: 2



45

**GEL MAGNETIC PENTRU CURĂȚAREA SUPRAFEȚELOR PICTATE ȘI
PROCEDEU DE OBTINERE ȘI DE UTILIZARE AL ACESTUIA**

Invenția se referă la un gel magnetic, precum și la procedeul de realizare și de utilizare al acestuia. Gelul magnetic, conform invenției noastre, este realizat dintr-un gel de alginat de sodiu, glicerină, chitosan, carboximetil celuloză și ferită de cobalt CoFe_2O_4 . Procedeul de obținere a acestui gel constă în prepararea gelului de alginat, pe de o parte, și în prepararea feritei de cobalt, pe de altă parte și combinarea acestora. Ferita se obține prin amestecarea oxalatului de amoniu cu hidrat de hidrazină și adăugarea sub agitare a unei soluții saturate de săruri solubile de Fe(II) și de săruri solubile ale unuia sau mai multor metale, cobaltul fiind unul dintre ele. Gelul magnetic este utilizat pentru curățarea / restaurarea / conservarea artefactelor din patrimoniul cultural a suprafețelor pictate (figura 1), cu îmbunătățirea caracteristicilor cromatice ale suprafețelor picturilor, în special a picturilor pe hârtie (figura 2). Curățarea picturilor de șevalet se realizează în mod tradițional folosind solvenți organici sau soluții apoase, de asemenea se folosesc și alte metode prin utilizarea laserului sau undelor ultrasonice. Una dintre principalele limitări se datorează lipsei de control în acțiunea de curățare atunci când se folosesc atât solvenți, cât și soluții necunoscute precum utilizarea laserului sau ultrasonării. Efectele nedorite includ umflarea sau solubilizarea materialelor artistice originale, îndepărtarea necontrolată sau excesivă a straturilor și patinelor și difuzia materiei solubilizate prin matricea poroasă a artefactului. Aceste probleme pot fi rezolvate în mod eficient prin utilizarea fluidelor de curățare de tip gel. Sunt cunoscute brevete de invenție care prezintă soluții la această problemă:

Brevetul de invenție **WO2006026784 (A1) - METHODS AND COMPOSITIONS FOR PAINT REMOVAL** se referă la compoziții și la utilizarea lor pentru îndepărtarea acoperirilor de pe un substrat. Invenția se referă la o compoziție care cuprinde (a) agenți activi de suprafață, (b) un agent de reținere și (c) un plastifiant/solvent. Compoziția poate conține de asemenea (d) un agent de hidrolizare, o bază tare și alți aditivi. Într-o variantă de realizare, compoziția mai cuprinde un agent de hidrolizare prezent într-o cantitate suficientă pentru a reduce cel puțin fie rezistența mecanică, fie aderența dintre acoperire și substrat. O altă variantă de realizare a invenției este o metodă pentru îndepărtarea vopselei sau a unei acoperiri de pe un substrat care cuprinde aplicarea unei cantități eficiente de vopsea sau acoperire care îndepărtează o compoziție care cuprinde compozițiile descrise aici pe substrat (sursa www.patenscope.com). Invenția, mai sus prezentată, are dezavantajul că nu se poate aplica pe

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 222 00542
Data depozit	0.6.09.2022....

suprafețele pictate, căci poate produce distrugerea stratului. Invenția folosește materiale diferite de materialele folosite în invenția noastră.

In brevetul **MX2011002270 (A) - MONO- AND BI-COMPONENT FORMULATIONS IN THE FORM OF A PAINT, VARNISH AND WATER-EMULSIFIED BASE, PROCESSES FOR PREPARING THE SAME AND APPLICATIONS THEREOF** se prezintă formulări cu proprietăți anti-graffitti – mângălire, autocurățare, anti-încrustare, și/sau antiaderență. Formulările sunt realizate din polimeri sintetici și naturali și într-un sistem care poate fi: fie mono-sau bi-component. In plus, invenția se referă și la aplicarea formulărilor menționate la obiecte, monumente, construcții și mijloace de transport, conferindu-le protecție. Invenția se poate aplica în construcții precum fațade, pereți, stații de mijloace de transport, clădiri, centre comerciale, școli, spitale, monumente și patrimoniu istoric, etc. (sursa www.patentscope.com). Invenția utilizează solvenți care sunt selectați dintre: esteri, cetone, hidrocarburi aromatice și acetați; agentul reologic selectat este o argilă modificată; agentul de dispersie este un derivat al uleiului mineral; agentul antispumant sau dezaerator este selectat dintre: polimer vinil, ulei mineral sau silicon; agentul de umectare este selectat dintre silicon multifuncțional, ulei mineral sau poliacrilat de sodiu; umpluturile minerale sunt alese dintre: carbonați de calciu și/ sau magneziu, silicați și talc; pigmentii sunt selectați dintre: pigmenți minerali, metalici și organici; aditivii cu activitate de suprafață sunt selectați dintre: rășină hidroxilalchil-polidimetil siloxanică, polidimetilsiloxanacrilic funcțional, polieter modificat și polimer PTFE fluorurat; agentul furnizor de autocurățare este un compus fluorurat; agentul anti-incrustații, antifungic și inhibitor de mușchi/mângă/alge este MX 500; agentul de glazură este selectat dintre silice pirogenate și ceruri de polietilenă; agentul de protecție ultraviolet este 2(2-hidroxi-3,5-bis(1,1-dimetilbenzil)fenil)benzotriazol; agentul higroscopic este izocianatul polifuncțional; și purtătorul de măcinare este ulei vegetal. Invenția se referă la formulări care asigură protecție anti-graffitti, anti-incrustație, auto-curățare și/sau antiaderență, care poate fi aplicat pe diferite și variate tipuri de suprafețe precum: metal, lemn, plastic, nemetale, betoane, zidărie, pietre și pe acoperiri cu ciment, ceramic și chimice precum texturi și vopsele sintetice. Suprafețele care au formularea prezentei invenții aplicată pe acestea permit îndepărtarea graffitti-ului, de exemplu, cu apă și săpun. Beneficiile acestei formulări constau în curățarea corectă din punct de vedere ecologic, deoarece nu utilizează solvenți, metale grele și/ sau alte substanțe toxice și nici nu utilizează agenți tensioactivi chimici și produse alcaline; în durabilitatea mai lungă a filmului aplicat pe suprafață; în curățarea mai rapidă și mai eficientă; iar în neagresiunea la suprafața obiectului (sursa www.patentscope.com).

Invenția, mai sus prezentată, are dezavantajul că nu se poate aplica pe suprafețele pictate, căci poate produce distrugerea stratului, invenția utilizează materiale diferite de cel prezentate în invenția noastră.

În brevetul de invenție **RO135721 (A2) SCIENTIFIC METHOD OF CONTROLLED LASER CLEANING OF POLYCHROME SURFACES** se prezintă o metoda științifică de curățare cu laser a suprafețelor policrome prin discriminarea diferitelor zone de culoare și generarea unei hărți 2D/3D ce cuprinde regimul de curățare cu laser potrivit pentru fiecare cluster de culoare în parte. Sunt cunoscute diverse sisteme și metode pentru automatizarea sau controlul procesului de curățare laser, specific aplicațiilor din diverse domenii. Curățarea suprafețelor cu ajutorul unui fascicul laser este o tehnică dezvoltată complementar celorlalte tehnici utilizate tradițional de restauratori și este studiată de peste patruzeci de ani. Metoda prezentată în această invenție constă încartarea zonelor de culoare se face aplicând tehnica de analiză hiperspectrală, iar clasificarea și discriminarea zonelor de culoare se va face în ENVI. În cazul obiectelor ce prezintă diferențe de planitate, sau suprafețe 3D, se va scana cu un scanner laser 3D suprafața obiectului și apoi se va compune imagistic o harta a clusterelor de culoare 3D. Analiza chimică elementală este efectuată pentru a analiza compoziția chimică a straturilor picturale și de a identifica tipurile de pigmenți folosiți. În cazul obiectelor multistrat se va utiliza tehnica LIBS ce permite analiza stratigrafică, iar în cazul celor simple se va folosi doar XRF. Având în vedere sintezele și studiile din domeniu, în funcție de compoziția elementală și tipurile de pigmenți identificați se stabilesc regimurile de curățare laser potrivite pentru fiecare cluster de culoare în parte. În cazul cazuisticii deosebite, metoda va include în acest pas teste de curățare laser pe zonele de interes, iar în urma acestora se vor stabili regimurile de curățare pentru fiecare cluster de culoare în parte. Pornind de la cartarea inițială, se aplica clusterelor de culoare și se generează harta 2D/3D a procesului de curățare. Curățarea cu laser va fi aplicată în conformitate cu specificațiile cuprinse în harta generate. Metoda ce face subiectul acestui brevet, prin complexitatea tehnicilor asociate facilitează curățarea unor suprafețe complexe cum sunt cele de tip policrom chiar și multistrat, generând un pachet de date ce generează o hartă "fool-proof" ce discriminează zonele în funcție de tipul de pigment identificat și în funcție de regimul laser potrivit (sursawww.osim.ro). Invenția prezintă dezavantajul utilizării unei aparaturi și instrumente sofisticate, greu de realizat și de utilizat, costuri ridicate și nu utilizează materialele de tipul celor din invenția noastră.

Brevetul de invenție **CN113230160 (A) - ART PAINTING PIGMENT CLEANING SOLUTION FORMULA AND PRODUCTION PROCESS THEREOF** dezvăluie o formulă de soluție de curățare a pigmentului de pictură artistic și un proces de producție al

42

acestui, formula de soluție de curățare a pigmentului de pictură artistic cuprinde o fază de ingredient A, o fază de ingredient B și o fază de ingredient C, iar formula de soluție de curățare a pigmentului de pictură artistic este caracterizată prin faptul că ingredientul faza A este preparat din următoarele materii prime în părți în greutate: 65-85 părți apă ultrapură, 10-15 părți alcool polivinilic, 0,5-2 părți 1-2 butanol, 1-1,5 părți glicerol, 0,001-0,005 părți de EDTA-2Na și 1-3 părți de betaină; ingredientul faza B este preparat din următoarele materii prime în părți în greutate: 3 până la 5 părți alchilpolidimetilsiloxan, 1,2 până la 3 părți octilpolimetilsiloxan și 4 până la 6 părți glicerilstearat; ingredientul faza C este preparat din următoarele materii prime în părți în greutate: 0,01 până la 0,02 părți nanoargint și nanozinc, 0,01 până la 0,03 părți clorfenezină, 0,05 până la 0,1 părți condiment și 1,5 până la 2 părți extract de fucus serratus. Se adaugă o serie de componente, astfel încât pielea curățată să fie netedă și umedă și să nu aibă niciun defect. Între timp, componentele sunt compatibile cu nanoargint, nano-zinc, clorfenezină și altele asemenea, astfel încât produsul are și caracteristica funcției antibacteriene. Un fel de formulă lichidă de curățare a pigmentului de pictură artistic și procesul de producție al acestuia, inclusive faza de dozare A, faza de dozare B și faza de dozare C, se caracterizează prin aceea că, ingredientul activ al fazei de dozare A descrisă este realizat din următoarele materii prime în părți în greutate: apă ultrapură 65-85 părți, 10-15 părți alcool polivinilic, 0,5-2 părți 1-2 butanol, 1-1,5 părți glicerol, 0,001-0,005 părți EDTA-2Na și 1-3 părți de betaină (sursa www.patentscope.com).

Brevetul WO2021251840 - A METHOD OF REMOVING A WAX-RESIN ADHESIVE FROM THE CANVASES OF WAX-RESIN LI NED PAINTINGS, A CLEANING MIXTURE AND AN ORGANOGEL FOR USE IN THIS METHOD AND THE METHOD OF PRODUCING THIS ORGANOGEL— prezintă un amestec de curățare pentru dizolvarea unui adeziv de căptușeală ceară-rășină și îndepărtarea acestuia de pe pânzele picturilor căptușite cu ceară-rășină, care conțin solvenți organici, se caracterizează prin aceea că conține o component alcoolică, o component hidrocarbură și o component cetonă formând împreună un amestec AHK (alcool/hidrocarbură/cetonă), care este inert chimic față de uleiurile polimerizate prezente în pictură și are proprietăți fizico-chimice determinate de parametrii ceaiurilor: $f_d = 67 \div 69$ (forța de dispersie), $f_p = 11 \div 19$ (forța polară) și $f_h = 15 \div 21$ (forțe de legare a hidrogenului), caracteristice zonei comune cerurilor, rășinilor natural și rășinilor sintetice. Conform invenției, amestecul de curățare conține 30-40% în volum din component alcoolică, 40-50% în volum din component hidrocarbură și 15-25% în volum din component cetonă. Un organogel nanocompozit pNIPA-LAP-AHK care conține matrice polimerică nanoporoasă pNIPA-LAP cu o structură pe bază de poli(N-izopropilacrilamidă) care conține

41

Laponite XLS, agent de reticulare, umplut cu amestecul de curățare AHK (alcool/hidrocarbură/ cetonă). Metoda de fabricare a organogelului nanocompozit pNIPA-LAP-AHK este caracterizată prin aceea că procesul de polimerizare a radicalilor liberi este efectuat, în care Laponite XLS este amestecat cu apă și sonicat până când se obține o soluție limpede și apoi se amestecă cu N-izopropilacrilamidă și apoi amestecul este agitat și supus dezoxidării într-o baie de gheață timp de cca. 1 h urmată de adăugarea acceleratorului procesului de polimerizare cu radicali liberi, iar soluția obținută este transferată în forme și lăsată să reacționeze, iar după 24 de ore hidrogelul obținut se spală de câteva ori cu apă pentru a îndepărta reactanții nereacționați, se usucă până la masă constant și apoi introdus în amestecul de curățare AHK (alcool/hidrocarbură/cetonă) descrise mai sus și lăsat să se umfle, pentru a primi organogelul PNIPA-LAP-AHK. O metodă de îndepărtare a unui adeziv de căptușală ceară-rășină de pe pânzele picturilor căptușite cu ceară-rășină, luând în considerare dizolvarea și îndepărtarea adezivului cu un preparat de curățare care conține un purtător și un solvent, este caracterizată prin aceea că dizolvarea și îndepărtarea rășinii ceară. Adezivul de căptușală este utilizat organogelul pNIPA-LAP-AHK(sursa www.patenscope.com).

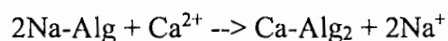
Domeniul conservării și restaurării operelor de artă, îndeosebi a obiectelor de patrimoniu este unul foarte sensibil, iar pentru ca metodele inovative să fie transpuse în munca de zi cu zi a restauratorilor și conservatorilor, sunt necesare proceduri și metode ce pot aduce soluții clare la abordarea tehnică, care să conducă la realizarea curățării, conservării, și restaurării acestora având același material, aceeași formă și aceeași cromatică inițială.

Gelurile sunt folosite ca metode de curățare durabile, fiind definite ca rețele de polimeri extinse în tot volumul său într-un fluid, prin formarea unei matrice 3D de lanțuri polimerice reticulate (rețea de polimeri legați covalent) sau "agregate fizic" prin legături de hidrogen, cristalizare, formarea de helix-uri sau prin procese de complexare. Gelurile se remarcă prin capacitatea lor de a reține cantități mari de lichid într-o matrice pe care le eliberează treptat și care pot încorpora diferite medii lichide, cum ar fi solvenții organici, soluții micclare, microemulsii sau soluții apoase care conțin enzime sau chelați. Ele sunt considerate una dintre cele mai eficiente materiale utilizate în curățarea controlată și non-invazivă a patrimoniului cultural. Se cunosc diferite clase și tipuri de geluri în funcție de proprietățile lor chimice și fizice: geluri fizice și geluri nano-structurate inovatoare de tip compozit.

Primele au textură moale, vâscozitate ridicată și rămân pe suprafața tratată fiind greu de îndepărtat. Cel de-al doilea tip poate fi complet îndepărtat cu tampoane de bumbac, după adăugarea câtorva picături dintr-o soluție de apă sau acid slab (mineral sau organic) și transformarea lor într-un lichid.

Pentru a îmbunătăți elasticitatea hidrogelurilor la acestea se pot adăuga material precum: glicerina, chitosan, carboximetil celuloza dar și materiale magnetice de tip magnetită sau ferite, ceea ce le face receptive la câmpurile magnetice, permițând îndepărtarea completă a acestora prin intermediul utilizării unui magnet permanent. Acestea sunt așa-numitele geluri magnetice, obținute prin funcționalizarea unei rețele de polimeri (alginat de calciu) cu nanoparticule de ferită.

Avantajul alginatului constă în capacitatea sa de a forma legături încrucișate pentru a transforma structura sa pseudostabilă în geluri stabile care păstrează o formă 3D. Structura de bază a alginatului constă din blocuri de (1,4)-legate β -D-manuronate (M) și α -reziduuri de L-guluronat (G). Reziduurile G anioni ce sunt cele care participă la reticularea prin chelarea cationilor (cel mai frecvent Ca^{2+}) între lanțurile polimerice, care permit formarea de hidrogeluri. Alginatul este dispersabil în apă la pH neutru. Alginatul este, de asemenea, nontoxic și biocompatibil. Una dintre cele mai importante și utile proprietăți ale alginaților este capacitatea lor de a forma hidrogeluri cu ioni divalenți, cum ar fi calciul.



Chitosanul (CS) este un polimer non-toxic, stabil, sterilizabil și biocompatibil utilizat pe scară largă cu proprietăți antimicrobiene. Chitosanul este un polimer biodegradabil natural produs prin deacetilarea chitinei, cu o multitudine de aplicații. Cu toate acestea, formarea gelului este una dintre cele mai apreciate pentru aplicațiile chitosanului.

Filmele pure realizate din chitosan prezintă proprietăți mecanice și termice slabe, acestea sunt ușor de spart. Prin urmare, este necesar să se îmbunătățească proprietățile filmelor de chitosan prin amestecarea cu alte materiale.

Carboximetilceluloza (CMC) este un agent unic de îngroșare care contribuie la stabilitatea suspensiei, adezivitate, îmbunătățirea proprietăților de retenție a apei, și este utilizat pe scară largă în produsele alimentare, farmaceutice, uleiuri, și substanțe chimice de zi cu zi. Foliile de CMC pure sunt ușor de dizolvat în apă pură, astfel încât CMC trebuie, de asemenea, să fie amestecat cu alte material pentru majoritatea aplicațiilor. Când CMC este amestecat cu alte material comestibile (cum ar fi chitosanul și polizaharidele), rezistența mecanică a filmului amestecat poate fi îmbunătățită considerabil.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizare unui material sub formă de gel, care aplicat pe o suprafață pictată manifestă o mare capacitate de retenție a particulelor de funingine, fum de lumânare, depuneri de praf și/sau microorganism fără modificarea culorilor inițiale ale suprafeței pictate, ușor de aplicat și de îndepărtat de pe suprafața aplicată având și proprietăți antibacteriene. Soluția problemei, care face obiectul prezentei invenții, o

constituie realizarea unui material sub forma de gel de tip alginat de calciu, glicerina, chitosan, carboximetilceluloza și ferită de cobalt, care conduce la curățarea suprafețelor pictate, procedeul de obținere a acestui gel și modul de utilizare. Cantitatea de ferită de cobalt optimă în gel este de cca 0,05 g/10 g de gel. Gelul magnetic nu este recomandat utilizării suprafețelor picturale acrilice.

Gelul pentru curățarea suprafețelor pictate se realizează, în procente masice, din: 28,7 ...30,6 % soluție de alginat de sodiu (1,5-2,5 % în apă), 1,5...1,65% glicerină cu rol de plastifiant, 3,2...9,3% carboximetil celuloza ca agent de gonflare, 29 ...31,1 % soluție de chitosan (0,25 % în acid acetic soluție 10%), 31,3...33,5% soluție de clorură de calciu. Particule de ferită de cobalt având dimensiunea de 50 nm - realizate conform descrierii din invenție se vor utiliza în obținerea gelului magnetic în concentrație de 0,5% față de gelul de alginat. În urma experimentelor realizate de noi, creșterea procentului de glicerină conduce la obținerea unui gel fragil, în sensul că depunerea acestuia în strat continuu pe suprafața de curățat se realizează cu dificultate.

Procedeul de obținere a gelului magnetic constă în:

1 Realizarea nanoparticulele de ferită de cobalt, care se încorporează în gel, prin sinteză după cum urmează:

- ferita s-a preparat folosind metoda reducerii din precursori de tip oxalato-hidrazinat la temperaturi reduse (300-500 °C). Oxalatul de amoniu și o soluție de hidrat de hidrazină într-un raport molar de 1:3 au fost amestecate și agitate sub o atmosferă de azot la 80 °C timp de o oră pentru a furniza oxalato-hidrazinatul de amoniu. Un amestec saturat de soluții clorură de cobalt și sulfat feros într-un raport molar de 1:2 se adaugă încet la complexul de oxalato-hidrazinatul de amoniu într-un raport molar de cca 1:1 pentru a obține un precipitat de complex de oxalato-hidrazinat de fier și de cobalt. Precipitatul a fost spălat, filtrat și uscat la temperatura de 70 °C pentru a evita descompunerea termică, încălzit în aer la 300 °C, timp de o oră, precursorul se descompune exoterm producând o pulbere fină, cristalină de material ceramic oxidic având dimensiunea particulelor de 50 nm. Produsul are formula chimică CoFe_2O_4 .

2 Realizarea gelului magnetic

- I. Într-un vas se realizează soluția de alginat de sodiu (1,5...2,5% în apă) prin amestecarea alginatului cu apa distilată timp de 24 de h pentru realizarea gonflării urmată de ultrasonare timp de 2 h pentru dizolvarea totală

- II. Soluția de chitosan în acid acetic 10% se realizează prin dizolvarea timp de ½...1 h prin ultrasonare sau amestecare la temperatura camerei a chitosanului în soluție de 10% acid acetic în apă distilată.

38

Într-un recipient se introduc cantitățile de soluție de alginat de sodiu, glicerină, de carboximetilceluloză, soluția de chitosan și soluția de clorură de calciu care se amestecă prin ultrasonare la o viteză de rotație de 300 rpm, timp de 2 ore, produsul obținut este un gel de culoare albă, care se spală de 3 ori cu ser fiziologic (și care se poate păstra în frigider în vas acoperit, la o temperatură de 8 °C până la folosirea lui) urmat de amestecarea într-un recipient la o viteză de rotație de 200 rpm timp de 30 minute a gelului astfel obținut cu particulele de pulbere fină, cristalină de material ceramic oxidic de CoFe_2O_4 , rezultând gelul magnetic, de culoare ușor gălbuie, de o consistență moale care se poate păstra în frigider în vas acoperit, la o temperatură de 8 °C până la folosirea lui. Gelul este lăsat într-o soluție de clorură de calciu timp de 24 ore pentru definitivarea reacției. Reticularea instantanee a lanțurilor de alginat prin ionii de calciu împiedică nanoparticulele magnetice să iasă din gel. Acesta este spălat de 3 ori cu apă distilată și păstrat într-o baic cu apă distilată, pentru a evita distrugerea structurilor interne.

3 Gelul se aplică cu o spatulă fină pe suprafața picturilor desprăfuite în prealabil, pentru realizarea unui strat de gel de grosimea de 0,2 - 1 mm, lăsarea timp de 2 ore pe suprafața respectivă și curățarea lui fie cu magnet permanent și curățarea manuală prin folosirea unor bețișoare cu cel puțin unul din capete acoperit cu material din bumbac umectat cu apa, prin rotații ușoare și cu mare grijă pentru a nu deteriora porțiunile fragilizate ale picturii, fie doar cu magnet permanent în funcție de gelul utilizat.

4 Utilizarea gelului pentru curățarea suprafețelor pictate se desfășoară în modul următor:

Pictura se desprăfuieste cu o perie cu peri de cămilă, foarte moale, după care suprafața ce se dorește a fi curățată se acoperă cu un strat de gel de 0,2...1 mm aplicat cu o spatulă subțire. Gelul aplicat se lasă peste suprafața picturii timp de 1,5 – 2 ore, după care se îndepărtează mare parte din el cu un magnet permanent, iar ce rămâne pe pictură se îndepărtează cu bețișoare cu bumbac la capete, prin mișcări rotative extrem de lente și atente, astfel încât să se protejeze partea colorată și eventualele zone fisurate ale picturii respective. Restauratorul pentru a realiza o curățare totală a gelului poate utiliza și o lupă cu ajutorul căruia poate vizualiza cele mai mici detalii de pe suprafața supusă operației de curățare.

34

După îndepărtarea gelului, se obține o suprafață curată, fiind îndepărtate straturile de praf, fum și agenți de degradare prezenți pe suprafața picturii.

După uscare, pictura respectivă se poate supune unei altei proceduri de curățare (dacă este cazul), fie se păstrează într-o incintă uscată, ferită de curenți de aer și de acțiunea agenților poluatori.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite obținerea unor precursori chimici de tip oxalato-hidrazinați, cu o structură bine definită;
- se obțin pulberi nanometrice de ferite, într-o gamă foarte largă, cu compoziția dorită și cu o mare omogenitate.
- descompunerea termică are loc la temperaturi joase, la 300°C, în procesul de obținere a feritelor; obținerea nanoparticulelor de ferită realizându-se în condiții blânde
- procedeul în ansamblul său asigură economii de timp și energie comparativ cu procedeele descrise în literatură;
- utilizarea gelului de alginat cu ferita de cobalt încorporat oferă avantajele biocompatibilității, simplitate, antibacterian și cost redus.
- gelul este ușor de realizat, ușor de aplicat și îndepărtat pe/de pe suprafața supusă operației de curățare
- gelul nu este toxic mediului și factorului uman

Se dau, în continuare, exemple de realizare a gelului, conform invenției.

Exemplul 1

a) Se amestecă 25,6 g de oxalat de amoniu cu 76,8 g soluție de hidrat de hidrazină 25% și se agită timp de o oră la 80°C, în atmosferă de azot. Se răcește soluția obținută la 50°C și, în atmosferă de azot sub agitare se picură peste ea o soluție saturată care conține 34,2 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 80 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, oxalato-hidrazinatul de cobalt și de fier precipită în soluție, care este filtrat, spălat cu apă și apoi cu alcool etilic și uscat la 70°C. Complexul obținut este caracterizat prin analize chimice, termice, spectrometrie IR și difracție de raze X. Complexul se supune unui tratament termic în aer la 300°C, timp de o oră, se obțin 34,8 g ferită cu formula CoFe_2O_4 sub forma unei pulberi cristaline nanometrice, cu o mare omogenitate având dimensiunea particulelor de 50 nm. Ferita a fost analizată prin difracție de raze X, magnetizarea de saturație a produsului a fost de 34,02 emu/g.

36

Nanoparticulele de ferită rezultate se folosesc pentru realizarea gelului de alginat cu ferita de cobalt încorporată astfel:

b) într-un vas se amestecă 4 g de alginat de sodiu pulbere cu 145,6 g apă distilată, de apă distilată, timp de 24 h pentru realizarea gonflării urmată de ultrasonare timp de 2 h pentru dizolvarea totală, într-un recipient se dizolvă prin ultrasonare timp de ½ h 0,4 g de chitosan în 156 ml soluție de acid acetic 10% (15,6 g acid acetic în 140,4 g H₂O), soluția de alginat de sodiu, obținută, se amestecă cu: 8 g glicerină și 16 g carboximetilceluloză și soluția de chitosan rezultă o suspensie. Suspensia rezultată se introduce în 160 ml (163,2 g) de soluție de clorură de calciu 5% în apă distilată, care se amestecă prin ultrasonare la o viteză de rotație de 300 rpm, timp de 2h, produsul obținut este un gel de culoare albă care se spală de 3 ori cu ser fiziologic, și care se poate păstra în frigider în vas acoperit, la o temperatură de 8 °C până la folosirea lui, urmat de amestecarea într-un recipient la o viteză de rotație de 200 rpm timp de 30 minute a gelului cu 0,75g particulele de pulbere fină, cristalină de material ceramic oxidic de CoFe₂O₄, rezultând gelul magnetic, de culoare ușor gălbuie, de o consistență moale. Gelul poate fi lăsat în soluția de clorură de calciu timp de 24 ore pentru definitivarea reacției. Reticularea instantanee a lanțurilor de alginat prin ionii de calciu împiedică nanoparticulele magnetice să iasă din gel. Acesta este spălat de 3 ori cu apă distilată și păstrat într-o baie cu apă distilată, pentru a evita distrugerea structurilor interne.

Exemplul 2

Se realizează idem exemplul 1 dar la punctul b) se folosesc 9,35g soluție de alginat de sodiu, glicerină 0,5g, 3 g de carboximetil celuloză; 9,5g soluție de chitosan, 10,2 g clorură de calciu, 0,05 g ferită de cobalt. Se obține un gel cu viscozitate mai mare decât gelul realizat conform exemplului 1.

Exemplul 3

Se realizează idem exemplul 1 dar la punctul se folosesc 9,35g soluție de alginat de sodiu, glicerină 0,5g, 0,5 g de carboximetilceluloză; 9,5 g soluție de chitosan, 5,1 g clorură de calciu, 0,03 g ferită de cobalt.

Utilizarea gelului astfel realizat pentru curățarea suprafețelor pictate se desfășoară în modul următor:

Pictura, figura 1, se desprăfuiște cu o perie cu peri de cămilă, foarte moale, după care suprafața de curățat se acoperă cu un strat de 0,2 mm de gel aplicat cu o spatulă subțire.

Gelul aplicat se lasă peste suprafața picturii timp de 1,5 ore, după care se îndepărtează mare parte din el cu un magnet permanent, iar ce rămâne pe pictură se îndepărtează cu bețișoarcă cu bumbac la capăt ușor umezit cu apa distilată, prin mișcări rotative extrem de lente și atente,

astfel încât să se protejeze partea colorată și eventualele zone fisurate ale picturii respective. Pentru a realiza o curățare totală a gelului se utilizează o lupă cu ajutorul căruia se vizualizează cele mai mici detalii de pe suprafața supusă operației de curățare. După îndepărtarea gelului, se obține o suprafață curată, fiind îndepărtate straturile de praf, fum și agenți de degradare prezenți pe suprafața picturii (figura 2).

După uscare, pictura respectivă se poate supune unei altei operații de restaurare, dacă este cazul, sau se păstrează într-o incintă uscată, ferită de curenți de aer și de acțiunea agenților poluanți.

35

GEL MAGNETIC PENTRU CURĂȚAREA SUPRAFEȚELOR PICTATE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE ȘI DE UTILIZARE AL ACESTUIA

34

REVEDICĂRI

1. Gelul magnetic pentru curățarea suprafețelor pictate caracterizat prin aceea că se realizează, în procente masice, din: soluție de alginat de sodiu (1,5-2,5 % în apă), 1,5...1,65% glicerină cu rol de plastifiant, 3,2...9,3% carboximetil celuloza ca agent de gonflare, 29 ...31,1 % soluție de chitosan (0,25 % în acid acetic soluție 10%), 31,3...33,5% soluție de clorură de calciu, particule cu dimensiunea de 50 nm de ferită de cobalt în concentrație de 0,05 g/10 g raporta la gelul de alginat, care se poate păstra la o temperatură de 8 °C până la folosirea lui.
2. Procedeu de obținere a gelului magnetic pentru curățarea suprafețelor pictate, conform revendicării 1, caracterizat prin amestecarea, în procente masice, a soluției de alginat de sodiu 28,7 ...30,6 %, cu: 1,5...1,65% glicerină cu rol de plastifiant, glicerină, 3,2...9,3% carboximetilceluloză și 29 ...31,1 % soluție de chitosan (0,25 % în acid acetic soluție 10%) , suspensia rezultată se introduce în 31,3...33,5% soluție de clorură de calciu 5% în apă distilată, care se amestecă prin ultrasonare la o viteză de rotație de 300 rpm, timp de 2 ore, rezultând gelul de culoare albă care se spală de 3 ori cu ser fiziologic, urmat de amestecarea acestuia la o viteză de rotație de 200 rpm timp de 30 minute a gelului cu 0,03...0,05 g de particule de pulbere fină, cristalină de ferită de cobalt, CoFe_2O_4 /10 g de gel .
3. Procedeu de utilizare a gelului magnetic pentru curățarea suprafețelor pictate, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că după desprăfuirea suprafeței de curățat cu o perie cu peri de cămilă, foarte moale și aplicarea unui strat de 0,2 mm de gel magnetic, acesta se lasă pe suprafața picturii timp de 1,5 ore, după care se îndepărtează cu un magnet permanent, iar ce rămâne pe pictură se îndepărtează cu bețișoare cu bumbac la capăt ușor umezit cu apa distilată, prin mișcări rotative extrem de lente și atente, astfel încât să se protejeze partea colorată și eventualele zone fisurate ale picturii respective, se utilizează o lupă cu ajutorul căruia se vizualizează cele mai mici detalii de pe suprafața supusă operației de curățare, după îndepărtarea gelului, se obține o suprafață curată.

4. Procedeu de obținere a feritei de cobalt, utilizată în procedeul de obținere gelului magnetic pentru curățarea suprafețelor pictate, conform revendicării 2, caracterizat prin aceea că se amestecă în atmosferă de azot la 80 °C timp de o oră oxalatul de amoniu și o soluție de hidrat de hidrazină într-un raport molar de 1:3 rezultă complexul oxalatohidrazinatul de amoniu, un amestec saturat de soluții clorură de cobalt și sulfat feros într-un raport molar de 1:2 se adaugă încet la complexul de oxalatohidrazinat de amoniu într-un raport molar de 1:1 pentru a obține un precipitat de complex de oxalatohidrazinat de fier și de cobalt, precipitatul realizat se spală, filtrează și se uscă la temperatura de 70 °C, pentru a evita descompunerea termică, se încălzește în aer la 300 °C, timp de o oră, precursorul se descompune exoterm producând o pulbere fină, cristalină de ferită de cobalt, având dimensiunea particulelor de 50 nm.

33

32



Figura 1 Suprafață pictată înainte de curățare cu gelul magnetic



Figura 2 Suprafață pictată după curățare cu gelul magnetic