ROMÂNIA

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Bucureşti

(11) **RO 138029 A2**
(51) **Int.Cl.**
C09D 9/02 (2006.01)

(12) # CERERE DE BREVET DE INVENŢIE

(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 NAŢIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ŞI PETROCHIMIE - ICECHIM**, *SPLAIUL INDEPENDENŢEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **ION RODICA MARIANA**, *STR. VOILA NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **IANCU LORENA**, *BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.17, BL.M 5, SC.A, ET.6, AP.54, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **GRIGORESCU RAMONA MARINA**, *CALEA FERENTARI NR.10, BL. 119A, SC. 1, ET. 2, AP. 10, SECTOR 5, BUCUREŞTI, B, RO;*
• **ION NELU**, *STR. VOILA NR. 3, BL.59, SC.3, ET.1, AP.36, SECTOR 4, BUCUREŞTI, B, RO*

(54) # GEL MAGNETIC PENTRU CURĂŢAREA SUPRAFEŢELOR PICTATE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE ŞI DE UTILIZARE AL ACESTUIA

(57) **Rezumat:**

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a unui material sub formă de gel utilizat pentru curăţarea, resaturarea, conservarea artefactelor din patrimoniul cultural al suprafeţelor pictate. Procedeul, conform invenţiei, constă în etapele: preparare a unui gel de alginat prin amestecarea a 28,7...30,6% soluţie 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% soluţie de chitosan şi 31,3...33,5% soluţie 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 menţine într-o soluţie de clorură de calciu pentru reticularea lanţurilor de alginat şi definitivarea consistenţei moi a gelului magnetic adecvată pentru depunere/îndepărtarea cu uşurinţă de pe suprafaţa supusă operaţiei de curăţare.

Revendicări: 4
Figuri: 2

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

RO 138029 A2

GEL MAGNETIC PENTRU CURĂŢAREA SUPRAFEŢELOR PICTATE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE ŞI DE UTILIZARE AL ACESTUIA

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

Brevetul de invenţie **WO2006026784 (A1) - METHODS AND COMPOSITIONS FOR PAINT REMOVAL** se referă la compoziţii şi la utilizarea lor pentru îndepărtarea acoperirilor de pe un substrat. Invenţia se referă la o compoziţie care cuprinde (a) agenţi activi de suprafaţă, (b) un agent de reţinere şi (c) un plastifiant/solvent. Compoziţia poate conţine de asemenea (d) un agent de hidrolizare, o bază tare şi alţi aditivi. Într-o variantă de realizare, compoziţia mai cuprinde un agent de hidrolizare prezent într-o cantitate suficientă pentru a reduce cel puţin fie rezistenţa mecanică, fie aderenţa dintre acoperire şi substrat. O altă variantă de realizare a invenţiei este o metodă pentru îndepărtarea vopselei sau a unei acoperiri de pe un substrat care cuprinde aplicarea unei cantităţi eficiente de vopsea sau acoperire care îndepărtează o compoziţie care cuprinde compoziţiile descrise aici pe substrat (sursa www. patenscope.com). Invenţia, mai sus prezentată, are dezavantajul că nu se poate aplica pe

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENŢII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenţie
Nr. a 2022 00542
Data depozit 06-09-2022

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 – mâzgălire, 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: estèri, 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; pigmenții 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/mâzgă/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).

43

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

În brevetul de invenţie **RO135721 (A2) SCIENTIFIC METHOD OF CONTROLLED LASER CLEANING OF POLYCHROME SURFACES** se prezintă o metoda ştiinţifică de curăţare cu laser a suprafeţelor policrome prin discriminarea diferitelor zone de culoare şi generarea unei hârţi 2D/3D ce cuprinde regimul de curăţare cu laser potrivit pentru fiecare cluster de culoare în parte. Sunt cunoscute diverse sisteme şi metode pentru automatizarea sau controlul procesului de curăţare laser, specific aplicaţiilor din diverse domenii. Curăţarea suprafeţelor cu ajutorul unui fascicul laser este o tehnică dezvoltată complementar celorlalte tehnici utilizate tradiţional de restauratori şi este studiată de peste patruzeci de ani. Metoda prezentată în această invenţie constă încartarea zonelor de culoare se face aplicând tehnica de analiză hiperspectrală, iar clasificarea şi discriminarea zonelor de culoare se va face în ENVI. În cazul obiectelor ce prezintă diferenţe de plancitate, sau suprafeţe 3D, se va scana cu un scanner laser 3D suprafaţa obiectului şi apoi se va compune imagistic o harta a clusterelor de culoare 3D. Analiza chimică elementală este efectuată pentru a analiza compoziţia chimica a straturilor picturale şi de a identifica tipurile de pigmenţi folosiţi. În cazul obiectelor multistrat se va utiliza tehnica LIBS ce permite analiza stratigrafica, iar în cazul celor simple se va folosi doar XRF. Având în vedere sintezele şi studiile din domeniu, în funcţie de compoziţia elementală şi tipurile de pigmenţi identificaţi se stabilesc regimurile de curăţare laser potrivite pentru fiecare cluster de culoare în parte. În cazul cazuisticii deosebite, metoda va include în acest pas teste de curăţare laser pe zonele de interes, iar în urma acestora se vor stabili regimurile de curăţare pentru fiecare cluster de culoare în parte. Pornind de la cartarea iniţială, se aplica clusterele de culoare şi se generează harta 2D/3D a procesului de curăţare. Curăţarea cu laser va fi aplicată în conformitate cu specificaţiile cuprinse în harta generate. Metoda ce face subiectul acestui brevet, prin complexitatea tehnicilor asociate facilitează curăţarea unor suprafeţe complexe cum sunt cele de tip policrom chiar şi multistrat, generând un pachet de date ce generează o hartă "fool-proof" ce discriminează zonele în funcţie de tipul de pigment identificat şi în funcţie de regimul laser potrivit (sursawww.osim.ro). Invenţia prezentă dezavantajul utilizării unei aparaturi şi instrumente sofisticate, greu de realizat şi de utilizat, costuri ridicate şi nu utilizează materialele de tipul celor din invenţia noastră.

Brevetul de invenţie **CN113230160 (A) - ART PAINTING PIGMENT CLEANING SOLUTION FORMULA AND PRODUCTION PROCESS THEREOF** dezvăluie o formulă de soluţie de curăţare a pigmentului de pictură artistic şi un proces de producţie al

12

acestuia, formula de soluţie de curăţare a pigmentului de pictură artistic cuprinde o fază de ingredient A, o fază de ingredient B şi o fază de ingredient C, iar formula de soluţie de curăţare a pigmentului de pictură artistic este caracterizată prin faptul că ingredientul faza A este preparat din următoarele materii prime în părţi în greutate: 65-85 părţi apă ultrapură, 10-15 părţi alcool polivinilic, 0,5-2 părţi 1-2 butanol, 1-1,5 părţi glicerol, 0,001-0,005 părţi de EDTA-2Na şi 1-3 părţi de betaină; ingredientul faza B este preparat din următoarele materii prime în părţi în greutate: 3 până la 5 părţi alchilpolidimetilsiloxan, 1,2 până la 3 părţi octilpolimetilsiloxan şi 4 până la 6 părţi glicerilstearat; ingredientul faza C este preparat din următoarele materii prime în părţi în greutate: 0,01 până la 0,02 părţi nanoargint şi nanozinc, 0,01 până la 0,03 părţi clorfenezină, 0,05 până la 0,1 părţi condiment şi 1,5 până la 2 părţi extract de fucus serratus. Se adaugă o serie de componente, astfel încât pielea curăţată să fie netedă şi umedă şi să nu aibă niciun defect. Între timp, componentele sunt compatibile cu nano-argint, nano-zinc, clorfenezină şi altele asemenea, astfel încât produsul are şi caracteristica funcţiei antibacteriene. Un fel de formulă lichidă de curăţare a pigmentului de pictură artistic şi procesul de producţie al acestuia, inclusive faza de dozare A, faza de dozare B şi faza de dozare C, se caracterizează prin aceea că, ingredientul activ al fazei de dozare A descrisă este realizat din următoarele materii prime în părţi în greutate: apă ultrapură 65-85 părţi, 10-15 părţi alcool polivinilic, 0,5-2 părţi 1-2 butanol, 1-1,5 părţi glicerol, 0,001-0,005 părţi EDTA-2Na şi 1-3 părţi 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 curăţare pentru dizolvarea unui adeziv de căptuşeală ceară-răşină şi îndepărtarea acestuia de pe pânzele picturilor căptuşite cu ceară-răşină, care conţin solvenţi organici, se caracterizează prin aceea că conţine o component alcoolică, o component hidrocarbură şi o component cetonică formând împreună un amestec AHK (alcool/hidrocarbură/cetonă), care este inert chimic faţă de uleiurile polimerizate prezente în pictură şi are proprietăţi fizico-chimice determinate de parametrii ceaiurilor: fd = 67÷69 (forţa de dispersie), fp = 11÷19 (forţa polară) şi fh = 15÷21 (forţe de legare a hidrogenului), caracteristice zonei comune cerurilor, răşinilor natural şi răşinilor sintetice. Conform invenţiei, amestecul de curăţare conţine 30-40% în volum din component alcoolică, 40-50% în volum din component hidrocarbură şi 15-25% în volum din component cetonică. Un organogel nanocompozit pNIPA-LAP-AHK care conţine matrice polimerică nanoporoasă pNIPA-LAP cu o structură pe bază de poli(N-izopropilacrilamidă) care conţine

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 căptușeală 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 căptușeală 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 micelare, microemulsii sau soluții apoase care conțin enzime sau chelați. Ele sunt considerate una dintre cele mai eficiente material 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 îndepărtate 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.

$$2Na\text{-}Alg + Ca^{2+} \rightarrow Ca\text{-}Alg_2 + 2Na^{+}$$

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 şi ferită de cobalt, care conduce la curăţarea suprafeţelor pictate, procedeul de obţinere a acestui gel şi 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 suprafeţelor picturale acrilice.

Gelul pentru curăţarea superfeţelor pictate se realizează, în procente masice, din: 28,7 ....30,6 % soluţie de alginat de sodiu (1,5-2,5 % in apa), 1,5...1,65% glicerină cu rol de plastifiant, 3,2...9,3% carboximetil celuloza ca agent de gonflare, 29 ...31,1 % soluţie de chitosan (0,25 % în acid acetic soluţie 10%), 31,3...33,5% soluţie de clorură de calciu. Particule de ferită de cobalt având dimensiunea de 50 nm - realizate conform descrierii din invenţie se vor utiliza în obţinerea gelului magnetic în concentraţie de 0,5% faţă de gelul de alginat. În urma experimentelor realizate de noi, creşterea procentului de glicerină conduce la obţinerea unui gel fragil, în sensul că depunerea acestuia în strat continuu pe suprafaţa de curăţat se realizează cu dificultate.

Procedeul de obţinere 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 şi o soluţie de hidrat de hidrazină într-un raport molar de 1:3 au fost amestecate şi agitate sub o atmosferă de azot la 80 °C timp de o oră pentru a furniza oxalato-hidrazinatul de amoniu. Un amestec saturat de soluţii clorură de cobalt şi 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 obţine un precipitat de complex de oxalato-hidrazinat de fier şi de cobalt. Precipitatul a fost spălat, filtrat şi 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 soluţia 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.

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 baie 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 desprăfuiește 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.

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 literatura;
- 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 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ și 80 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 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.

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 H_2O), 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 $CoFe_2O_4$, 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, figura1, se desprăfuiește 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 bețișoare cu bumbac la capăt ușor umezit cu apa distilată, prin mișcări rotative extrem de lente și atente,

35

astfel încât să se protejeze partea colorată şi eventualele zone fisurate ale picturii respective. Pentru a realiza o curăţare totală a gelului se utilizează o lupă cu ajutorul căruia se vizualizează cele mai mici detalii de pe suprafaţa supusă operaţiei de curăţare. După îndepărtarea gelului, se obţine o suprafaţă curată, fiind îndepărtate straturile de praf, fum şi agenţi de degradare prezenţi pe suprafaţa picturii (figura 2).

După uscare, pictura respectivă se poate supune unei altei operaţii de restaurare, dacă este cazul, sau se păstrează într-o incintă uscată, ferită de curenţi de aer şi de acţiunea agenţilor poluanţi.

GEL MAGNETIC PENTRU CURĂŢAREA SUPRAFEŢELOR PICTATE ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE ŞI DE UTILIZARE AL ACESTUIA

34

REVENDICĂRI

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, carcterizat prin aceea că după desprăfuirea suprafeței de curățat cu o pensulă 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.

33

4. Procedeu de obținere a feritei de cobalt, utilizată în procedeul de obținere gelului magnetic pentru curățarea suprafețelor pictate, conform revndicării 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 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 1:1 pentru a obține un precipitat de complex de oxalato-hidrazinat de fier și de cobalt, precipitatul realizat se spală, filtrează și se usucă 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.

32



Figura 1 Suprafață pictată înainte de curățare cu gelul magnetic

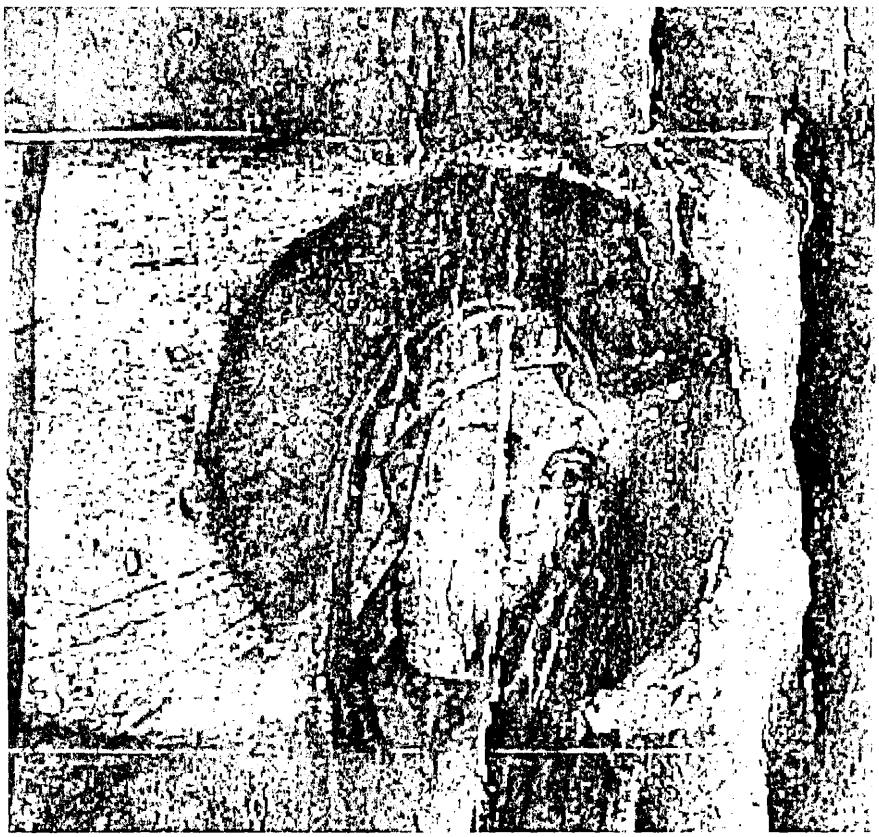

Figura 2 Suprafață pictată după curățare cu gelul magnetic