



MD 3713 G2 2008.09.30

## REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3713** <sup>(13)</sup> **G2**  
(51) Int. Cl.: *G01N 5/02* (2006.01)  
*G01N 33/36* (2006.01)  
*G01N 33/46* (2006.01)  
*G01N 22/04* (2006.01)

**(12) BREVET DE INVENȚIE**

<p>(21) Nr. depozit: a 2008 0135 (22) Data depozit: 2008.05.19</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.09.30, BOPI nr. 9/2008</p>
<p>(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: SANDU Ion, RO; LUPAȘCU Tudor, MD; SANDU Irina Crina Anca, RO; LUCA Constantin, RO; VASILACHE Viorica, RO; SANDU Ioan Gabriel, RO; HAYASHI Mikiko, JP; SANDU Andrei Victor, RO; CIOBANU Mihail, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</p>	

(54) Metodă de determinare a domeniului normal de variație a echilibrului hidric

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la o metodă de determinare a domeniului normal de variație a echilibrului hidric, în special al probelor de lemn, în baza căreia se determină un șir de caracteristici care sunt utilizate în autentificarea și studiile de compatibilitate a unor tratamente în operațiile de punere în operă a lemnului nou sau a unor lucrări de prezervare activă și restaurare a lemnului vechi.

Metoda include prelevarea probelor de material, deshidratarea prealabilă a acestora la o umiditate atmosferică de cel mult 10% UR, până la o masă constantă, hidratarea ulterioară a probelor la o umiditate atmosferică de cel puțin 99%, până la o masă constantă, cu cântărirea periodică, după care

2

urmează deshidratarea la aceleași condiții (UR<10%) până la o masă constantă cu cântărire periodică, trasarea curbelor de hidratare și deshidratare, conform datelor obținute la cântărire, determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric, care este cuprins între curbele menționate.

Rezultatul constă în delimitarea riguroasă a domeniului normal de variație a echilibrului hidric prin determinarea higroscopicității reversibile fiind utilizat un utilaj simplu, accesibil oricărui laborator, indiferent de dotare.

Revendicări: 3

5

10

15

MD 3713 G2 2008.09.30

**Descriere:**

Invenția se referă la o metodă de determinare a domeniului normal de variație a echilibrului hidric, în special al probelor de lemn, în baza căreia se determină un șir de caracteristici arheometrice implicate în autentificarea și studiile de compatibilitate a tratamentelor lemnului nou în operațiile de punere în operă sau a unor intervenții de preservare activă și restaurare a lemnului vechi.

In acest scop, se cunosc o serie de metode termice, statice sau dinamice, de determinare a umidității materialelor [1, 2, 3, 4, 5], care au dezavantajul, chiar în cazul unui domeniu de temperaturi riguros prestabilit, al implicării gradientului termic, cu acțiune puternic distructivă structural și care nu permit decât determinarea analitică a conținutului de apă din material, fără alte evaluări.

De asemenea, se cunosc metodele directe, prin tehnicile rezistive (conductive) sau capacitive [6, 7, 8, 9], care sunt nedestructive, dar care au dezavantajul că determină umiditatea totală a materialului, formată din umiditatea higroscopică reversibilă și cea ireversibilă, fără a permite diferențierea lor.

În practica analitică și în cercetare se mai utilizează foarte des metodele spectrofotometrice, mai ales cele în IR, Raman și RMN, precum și o serie de metode, cu aplicații restrânse la anumite tipuri de materiale, cum ar fi metodele radiometrice și alte metode instrumentale, directe sau indirecte [10, 11, 12, 13, 14]. Acestea au dezavantajul că permit determinarea doar a anumitor forme de apă, mai ales a celor legate chimic, cum ar fi: apa de cristalizare, apa de coordinație, apa zeolitică, apa din hidrogeluri etc., fără evaluarea umidității reversibile.

Cele mai apropiate metode de cea revendicată prin prezenta invenție se referă la o serie de aparate sau dispozitive, cu ajutorul cărora se determină umiditatea diferitelor materiale, prin implicarea unor senzori pentru temperatură, presiune și umiditatea atmosferei, în care se păstrează materialul respectiv, fie ca sisteme climatizate [15, 16], fie ca niște camere de uscare cu agenți de sicativare sau cu factori de natură electromagnetică [17, 18], prin utilizarea unor senzori care măsoară, în baza unor izoterme, umiditatea pierdută în procesele de uscare/sicativare.

Cea mai apropiată soluție este metoda de determinare a umidității materialului organic, care prevede măsurarea proprietăților dielectrice ale materialului și a radiațiilor electromagnetice emise spre suprafața materialului. După un model matematic, în funcție de cantitatea de energie consumată pentru evaporarea lichidului, este determinată umiditatea materialului care este în concordanță cu procesul de uscare și perioada de timp stabilită [19].

Metoda are marele dezavantaj că materialul este supus unor condiții mult diferite de cele climatice normale, care nu redau comportarea reală a materialului în domeniile de umiditate atmosferică, temperatură, presiune și iluminare naturală.

Metoda, conform invenției, elimină dezavantajul menționat mai sus prin aceea că pentru determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al diverselor materiale organice sau anorganice se folosește analiza gravimetrică, care constă inițial în păstrarea unor probe, prelevate din materialul de analizat, în cazul nostru lemnul, de formă paralelipipedică cu dimensiuni prestabilite, de exemplu: 10x10x50 mm sau 10x20x40 mm, în funcție de geometria de debitare, în raport cu inelele anuale, și de starea de conservare, până la masă constantă în mediu de sicativare, la o umiditate atmosferică relativă (UR) sub 10%, creată într-un exsicator pe  $\text{CaCl}_2$  sau alt material sicativant (de exemplu silicagel), după care se supun unui proces gradual de hidratare, într-un alt exsicator sau incintă închisă, ce conține un vas deschis (de exemplu: cutie petri sau cristalizator) cu apă distilată, ce creează o umiditate a mediului de peste 99% (HH), cu notarea în timp a apei higroscopice adsorbite, determinat prin cântărire cu o balanță analitică cu 4 zecimale, până la masă constantă (punctul de saturație higroscopică), obținându-se astfel curba de adsorbție sau de hidratare, după care probele se mută în exsicatorul cu umiditate mai mică de 10%, notându-se în timp apa higroscopică desorbită prin cântărire la balanța analitică, până la masă constantă (limita dintre conținutul de apă higroscopică reversibilă și cea ireversibilă), când se obține curba de desorbție sau de deshidratare.

Valorile umidității cuprinse între cele două curbe reprezintă domeniul normal de variație a echilibrului hidric sau „trăirea materialului”, tradus prin cele două efecte antagonice dilatare – contragere, sub influența umidității atmosferice, dar și a celorlalți factori de mediu, cu acțiune singulară sau multiplă. Pentru lemn, cele două efecte antagonice sunt cunoscute sub denumirea de „lucrul lemnului” și care, la rândul lor, pot genera alte efecte, în general cumulative, de exemplu: gondolarea, fisurarea, așchiera, detașarea cepurilor, exfolierea sau alveolarea pelicologenelor de protecție etc.

Prin aplicare, invenția aduce o serie de avantaje și anume:

- 55 - permite delimitarea riguroasă a domeniului normal de variație a echilibrului hidric prin determinarea apei higroscopice reversibile;
- permite evaluarea impactului unor tratamente de preservare activă (tratamente insecto-fungice, de ignifugare, de hidrofobizare sau de stabilizare dimensională) asupra comportării materialului în raport cu factorii climatici și condițiile de păstrare/etalară sau de operare ulterioară;
- 60 - poate fi utilizată cu succes în studiile de compatibilitate sau de compatibilizare a unor intervenții;

## MD 3713 G2 2008.09.30

4

- permite stabilirea unor caracteristici arheometrice utilizate în autentificarea suporturilor din diferite materiale organice sau anorganice;

5 - permite standardizarea metodei, fiind unica metodă cunoscută pentru determinarea evoluției apei higroscopice reversibile dintr-un material în raport cu acțiunea factorilor de mediu și a altor agenți (poluarea, atacul microbiologic, acțiunile antropice sau naturale prin factorii de risc);

- permite aplicarea în orice tip de laborator, indiferent de dotare;

- manopera și instrumentariul utilizat este simplu.

Se prezintă în continuare un exemplu de aplicare a invenției, pentru materialele din lemn.

### Exemplu

10 Se prelevă un set de probe de lemn, cca 5 până la 10 probe, de formă paralelipipedică, cu dimensiuni prestabilite, de exemplu: 10X10X50 mm sau 10X20X40 mm, în funcție de esență, vârsta arborelui, poziția anatomică a copacului, geometria de debitare în raport cu inelele anuale și de vechimea lemnului sau starea sa de conservare. Numărul mare de probe luat în analiză este necesar pentru a realiza o prelucrare statistică a datelor experimentale deoarece lemnul, ca material eterogen (sistem matricial format din lignină, ca mediu de dispersie și fibrele celulozice, armătura sau faza dispersă), are o

15 comportare diferită pe cele trei direcții (longitudinală, radială și tangențială, în raport cu inelele anuale și cu poziția fibrelor/celulelor).

Inițial probele sunt cântărite la balanța analitică cu patru zecimale, după care sunt sicativate până la masă constantă, la o umiditate atmosferică reziduală, sub 10% UR, creată într-un exsicator din sticlă, care conține CaCl<sub>2</sub> sau silicagel anhidru. Acest proces de deshidratare permite eliminarea apei reversibile, preluată din mediul înconjurător în condițiile de păstrare.

20

După sicativare probele sunt introduse într-un vas închis ermetic, cu capac culisabil, tip exsicator, care conține apă distilată într-un cristalizor sau petri deschis, menținând o umiditate de 99%, unde se realizează hidratarea. Probele sunt cântărite la balanța analitică, în primele 60 de minute din 10 în 10

25 minute, următoarele 60 min din 20 în 20 min, următoarele 120 min din 30 în 30 min, după care cântărirea se face din oră în oră, până la 8 ore de adsorbție, apoi după două ore, patru ore, etc., dublându-se de fiecare dată intervalul de timp, până la masă constantă, când de fapt, se atinge punctul de saturație al apelor higroscopice. Prin trasarea graficului  $U\% = f(t)$ , se realizează curba de adsorbție sau de hidratare.

Problele hidratate sunt transferate într-un exsicator cu umiditate relativă sub 10%, unde se realizează deshidratarea, urmând să se efectueze cântărirea la aceleași intervale ca la hidratare, până la masă constantă, când se realizează eliminarea totală a apei reversibile, probele situându-se la limita dintre conținutul în apă higroscopică reversibilă și cea ireversibilă. Prin trasarea graficului  $U\% = f(t)$ , se realizează curba de desorbție sau de deshidratare.

30

Valorile umidităților cuprinse între cele două curbe reprezintă domeniul normal de variație a echilibrului hidric sau „trăirea sau lucrul lemnului”, tradus prin cele două efecte antagonice dilatare –

35 contragere, care nu afectează în mare starea sa de conservare.

În studiile de compatibilizare a diverselor tratamente, care au în atenție atât materialul, cât și procedeul, se are în atenție evaluarea impactului acestor tratamente asupra unor caracteristici fizico-structurale și chimice, care nu dau efecte de degradare sau deteriorare evolutive.

40 În baza cercetărilor [Ion Sandu, Irina Crina Anca Sandu, Antonia van Saanen, Expertiza Științifică a Operelor de Artă, vol. I, Ed. Univ. Al. I. Cuza în colaborare cu Ed. Trinitas Iași, 1998] și [ Gh. Rozmarin, Cr. I. Simionescu, V. Bulacovschi, R. Butnaru, Chimia lemnului și a celulozei, vol. II, Ed. Institutul Politehnic Iași, 1973, p. 290-324], evaluarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric reprezintă o metodă foarte eficientă care permite stabilirea impactului diverselor tratamente asupra lemnului, fiind recomandată pentru studiile de compatibilizare a intervențiilor pe lemn nou ce urmează a fi pus în operă sau vechi supus operațiilor de preservare activă și restaurare.

45

În acest caz, se utilizează o serie de caracteristici, legate de cinetica proceselor de adsorbție-desorbție.

Dintre acestea menționăm:

- punctul de echilibru între adsorbție și desorbție, fiind dat de intersecția celor două curbe;

50 - timpul necesar atingerii punctului de echilibru, determinat din curba  $\Delta U = f(t)$ ;

- limitele domeniului de variație a umidității higroscopice reversibile – umiditatea maximă și minimă;

- minimele și maximele din curba  $dU/dt = f(t)$ .

Punctul de echilibru între adsorbție și desorbție și minimele și maximele din curba  $dU/dt = f(t)$ , au o înaltă specificitate arheometrică, fiind caracteristici cu evoluție cronologică și care depind de esență, starea de conservare, vechime etc., putând fi utilizate în stabilirea unor atribute ale autentificării, legate de natura materialului și a tehnologiilor de punere în operă.

55

60 **(57) Revendicări:**

# MD 3713 G2 2008.09.30

5

1. Metodă de determinare a domeniului normal de variație a echilibrului hidric al materialelor organice și anorganice, care include prelevarea probelor de material, deshidratarea prealabilă a acestora la o umiditate atmosferică de cel mult 10% UR, până la o masă constantă, hidratarea ulterioară a probelor la o umiditate atmosferică de cel puțin 99%, până la o masă constantă, cu cântărirea periodică, după care urmează deshidratarea la aceleași condiții (UR<10%) cu cântărirea periodică, trasarea curbelor de hidratare și deshidratare, conform datelor obținute la cântărirea, determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric, care este cuprins între curbele menționate.
- 5
2. Metodă conform revendicării 1, în care cântărirea periodică a probelor supuse proceselor de hidratare și deshidratare se efectuează la o balanță analitică, în primele 60 de minute din 10 în 10 minute, în următoarele 60 min din 20 în 20 min, în următoarele 120 min din 30 în 30 min, după care cântărirea se face din oră în oră, până la 8 ore de hidratare și deshidratare, apoi după două ore, patru ore, etc., dublându-se de fiecare dată intervalul de timp, până la o masă constantă.
- 10
3. Metodă conform revendicărilor 1 și 2, în care în baza celor două curbe de hidratare și deshidratare se determină punctul de echilibru la intersecția celor două curbe, timpul necesar atingerii punctului de echilibru, precum și limitele domeniului de variație a umidității higroscopice reversibile.
- 15

## (56) Referințe bibliografice:

1. Ion Sandu, Irina Crina Anca Sandu, *Chimia Conservării și Restaurării*, vol. 1, Chimie generală. Chimia soluțiilor, emulsiilor și coloizilor. Chimie anorganică și organică descriptivă. Chimia compușilor macromoleculari, Ed. Corson, Iași, 2002, p. 765-817
2. John Mitchell Jr., Donald Milton Smith, *Aguametry, Partea I, A Treatise on Methods for the Determination of Water*, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 35-336
3. Ion Sandu, Irina Crina Anca Sandu, *Chimia Conservării și Restaurării Cărilor Vechi*, vol. I, Chimismul proceselor și studiul materialelor, Ed. Univ. Al. I. Cuza în colaborare cu Ed. Trinitas Iași, 1998, p. 88-104
4. US 2007245813 A1 2007.10.25
5. EP 1207384 A2 2002.05.22
6. EP 1096244 A2 2001.05.
7. RU 2187098 C2 2002.08.10
8. EP 0872727 A1 1996.10.21
9. LV 13552 B 2007.06.20
10. GB 1392708 1975.04.30
11. RU 2037755 C1 1995.06.19
12. DE 10305598 A1 2004.08.19
13. US 2004210409 A1 2004.10.21
14. EP 0709814 A1 1996.05.01
15. EP 1731906 A1 2006.12.13
16. DE 4406658 A1 1994.12.08
17. RU 162993 2001.02.10
18. US 2007009009 A1 2007.01.11
19. WO 0214848 A1 2002.02.21

<b>Șef Secție:</b>	COLESNIC Inesa
<b>Examinator:</b>	DUBĂSARU Nina
<b>Redactor:</b>	CANȚER Svetlana