



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00175**

(22) Data de depozit: **04.03.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.08.2015** BOPI nr. **8/2015**

(41) Data publicării cererii:
30.10.2009 BOPI nr. **10/2009**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "ALEXANDRU IOAN
CUZA" DIN IAȘI, BD. CAROL I, NR. 11, IAȘI,
IS, RO**

(72) Inventatori:
• **SANDU ION, STR.SF.PETRU MOVILĂ
NR.3, BL.L 11, SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS,
RO;**
• **LUCA CONSTANTIN,
STR.G-RAL.BERTHELOT NR.3, IAȘI, IS,
RO;**
• **SANDU IRINA CRINA ANCA,
STR.SF.PETRU MOVILĂ NR.3, BL.L 11,
SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS, RO;**
• **HAYASHI MIKIKO,
STR.TEODOR CODRESCU NR.27, IAȘI, IS,
RO;**

• **SANDU IOAN-GABRIEL, STR.SĂLCIILOR
NR.33, BL.808, SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS,
RO;**
• **VASILACHE VIORICA,
ALEEA TUDOR NECULAI NR.125, BL.1009,
SC.B, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;**
• **SANDU ANDREI-VICTOR,
STR.SF.PETRU MOVILĂ NR.3, BL.L 11,
SC.A, ET.3, AP.3, IAȘI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**MARIA CISMARU, "FIZICA LEMNULUI ȘI A
MATERIALELOR PE BAZĂ DE LEMN",
CAP.1, "UMIDITATEA LEMNULUI",
PP.14-19, PP.29-31, CAP.2, "UMFLAREA ȘI
CONTRAGEREA LEMNULUI", PP.60-62,
ED. UNIVERSITĂȚII TRANSILVANIA,
BRAȘOV, 2003; NF EN 13183-1;
US 2007/0009009 A1; EP 0709814 B1;
EP 0872727 A1; WO 02/14848 A1**

(54) **METODĂ PENTRU DETERMINAREA DOMENIULUI NORMAL DE VARIAȚIE A ECHILIBRULUI HIDRIC**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă pentru determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al probelor din lemn, pe baza căruia se determină niște caracteristici arheometrice implicate în autentificarea și studiile de compatibilitate sau de compatibilizare a unor tratamente în operațiile de punere în operă a lemnului nou, sau a unor intervenții în prezentarea activă și restaurarea lemnului vechi. Metoda conform invenției constă în realizarea analizei gravimetrice a unei probe sicativate în exicatorare, la o umiditate relativă de peste 99%, până la masă constantă, corespunzător cu punctul

de saturație al higroscopicității materialului, apoi sunt deshidratate din nou, la o umiditate atmosferică reziduală sub 10%, până la o masă constantă ce corespunde limitei de separare între higroscopicitatea reversibilă și cea ireversibilă a materialului, valorile cuprinse între cele două curbe de hidratare și deshidratare reprezentând domeniul normal de variație a echilibrului hidric tradus prin higroscopicitatea reversibilă.

Revendicări: 3



Invenția se referă la o metodă pentru determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al probelor din lemn, în baza căruia se determină o serie de caracteristici arheometrice implicate în autentificare și respectiv în studiile de compatibilitate sau de compatibilizare a unor tratamente în operațiile de punere în operă a lemnului nou sau a unor intervenții de preservare activă și restaurare a lemnului vechi.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al lemnului.

Se știe că apa conținută în materiale se împarte în două tipuri: apa legată fizic, așa-numita apă higroscopică, cunoscută ca fenomen sub numele de „higroscopicitatea materialelor” și apa legată chimic sau de „constituție”. Alături de aceasta, în urma imersiei în sisteme apoase lichide sau sub influența altor procese, cum ar fi „exudatele” și crearea „punctului de rouă”. Astfel lemnul poate conține apa de umectare sau „excedentară”, situată din punct de vedere al concentrației deasupra „punctului de saturație al fibrei” [1, 2, 3]. Dintre acestea, ultima se elimină prin procedee gravitaționale sau centrifugale și procese puternice de esorare, iar celelalte sub influența factorilor de mediu (temperatura, presiunea și umiditatea atmosferică) și a unor sisteme fizico-chimice de dezhidratare, uscare și siccitate avansată.

Dacă, apa legată chimic sau de constituție, care provine din grupările –OH - amfotere (hidroxilice), acide sau bazice, se elimină la temperaturi ridicate și modifică compoziția și structura lemnului, apa legată fizic, denumită curent „umiditate reversibilă” sau „higroscopicitate”, cuprinde de fapt mai multe tipuri de apă:

- apa reversibilă - propriu-zisă, care se schimbă sub influența factorilor climatici, în deosebi sub influența umidității atmosferice, în domeniul temperaturilor normale;

- apa parțial reversibilă din structurile interne (tisulare), și

- apa ireversibilă din hidrogeluri, care se elimină mai greu, doar sub influența unor factori „duri”, impuși antropici, cum ar fi: încălzirea la temperaturi cuprinse între 135 și 180°C, vacuumarea la presiuni foarte mici, iluminarea sau iradierea îndelungată UV și IR.

Apa reversibilă este apa schimbată continuu cu mediul, printr-un proces dinamic de adsorbție-desorbție și care dă modificări dimensionale sensibile ale lemnului, cunoscute popular prin „trăire”, „jocul” sau „lucrul lemnului”, traduse prin dilatare sau contragere. În acest sens, vorbim de „domeniul normal de variație a echilibrului hidric” specific lemnului, respectiv domeniul umidității reversibile, schimbată continuu cu mediul, prin procese dinamice de adsorbție - desorbție, fără a-i modifica în mare caracteristicile dimensionale și structural - funcționale. Deci, se au în atenție două limite între care lemnul nu intră în precolaps, și anume: concentrația ipotetică „zero” a higroscopicității, situată la nivelul apei parțial reversibile, unde eliminarea acesteia ar produce „expandarea fibrei” și limita superioară a higroscopicității marcată de „punctul de saturație al fibrei”, peste care începe formarea exudatelor, se intensifică atacul microbiologic și apare umectarea.

În studiile de compatibilizare a unor intervenții, respectiv a tratamentelor aplicate lemnului nou sau vechi, înainte sau după punerea în operă, determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric permite o evaluare intrinsecă a impactului acestora asupra materialului respectiv. Amintim, tratamentele de insectofungicizare, hidrofobizare, ignifugare și de stabilizare dimensională și cromatică a lemnului, care necesită inițial efectuarea unui studiu de compatibilizare foarte laborios pentru fiecare sistem operant în parte. Acestea nu trebuie să influențeze domeniul normal de variație a echilibrului hidric al pieselor din lemn, ci să le confere o bună conservabilitate în timp, sub aspect structural/funcțional și estetic.

În acest scop, se cunosc o serie de metode termice, statice sau dinamice, de determinare a umidității materialelor [1, 2, 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 permite decât determinarea analitică a conținutului de apă din material, fără alte evaluări.

De asemenea, se cunosc metodele directe, prin tehnicile rezistive (conductive) sau capacitive [1, 2, 6, 7, 8, 9], care sunt nedestructive, dar care au dezavantajul că determină umiditatea totală a lemnului, formată din apa 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 [1, 2, 10, 11, 12, 13, 14]. Acestea au dezavantajul că permit determinarea doar a anumitor forme de apă, mai ales la materialele anorganice, 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, folosite în sisteme climatizate [15, 16] și în camere de uscare cu agenți de sicativare sau cu factori de natură electromagnetică [17, 18, 19]. Acești senzori măsoară, în baza unor izoterme, umiditatea pierdută în procesele de uscare/sicativare. Aceste metode au 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 dezavantajele enunțate mai sus, prin aceea că, pentru determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al lemnului nou sau vechi, pus sau nu în operă, folosește analiza gravimetrică, care constă inițial în păstrarea unor probe de lemn, prelevate din materialul de analizat, 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 reziduală, sub 10% UR, creată într-un exicator pe CaCl_2 sic sau alt material sicativant (de exemplu silicagel). Acest proces are rolul de a aduce proba de lemn din condițiile date în starea cu conținutul ipotetic „zero” al higroscopicității situată la nivelul apei parțial reversibile. După această operație, proba de lemn se supune unui proces gradual de hidratare, într-un umidificator format dintr-un vas sau incintă închisă, ce conține în interior un petri sau un cristalizor deschis cu apă distilată, ce creează o umiditate a mediului de peste 99% (HH), cu notarea în timp a apei higroscopice adsorbite, determinată prin cântărire cu o balanță analitică cu 4 zecimale, până la masă constantă (punctul de saturație a fibrei). Se obține astfel curba de adsorbție sau de hidratare, după care probele se mută în exicatorul cu umiditate mai mică de 10%, notându-se în timp apa higroscopică desorbită, prin cântărire la aceeași balanță analitică, până la masă constantă (limita dintre conținutul în apă higroscopică reversibilă și cea parțial-ireversibilă), când se obține curba de desorbție sau de deshidratare.

Valorile umidităților cuprinse între cele două curbe reprezintă domeniul normal de variație a echilibrului hidric, care sub influența umidității atmosferice, dar și a celorlalți factori de mediu, cu acțiune singulară sau multiplă, dă „trăirea” sau „lucrul lemnului”, tradus prin cele două efecte: expandarea fibrelor și punctul de saturație al fibrei. Pentru lemn, cele două efecte sunt cunoscute sub denumirea de „extremele de lucru ale lemnului”, peste care intră în precolaps, generând o serie de alte efecte, în general cumulative, de exemplu: gondolarea, curbarea sau torsionarea (răsucirea) ireversibilă, fisurarea, așchierea, detașarea cepurilor, exfolierea sau alveolarea inelelor anuale de suprafață etc.

1 Prin aplicare, invenția aduce o serie de avantaje, și anume:
- permite delimitarea riguroasă a domeniului normal de variație a echilibrului hidric prin
3 determinarea limitelor ce permit modificarea apei higroscopice reversibile fără ca lemnul să
între în precolaps;
5 - permite evaluarea impactului unor tratamente de preservare activă (insectofungici-
zare, ignifugare, hidrofobizare sau stabilizare dimensională și cromatică) asupra caracteris-
7 ticilor structural-funcționale și estetice ale lemnului în raport cu factorii climatici și condițiile
de păstrare/etalare sau de operare ulterioară;
9 - poate fi utilizată cu succes în studiile de compatibilitate sau de compatibilizare ale
diverselor intervenții;
11 - permite stabilirea unor caracteristici arheometrice utilizate în autentificarea supor-
turilor de lemn, cu privire la determinarea esenței, vârstei arborelui și a vechimii piesei de la
13 punerea în operă;
- permite standardizarea metodei, fiind unica metodă cunoscută pentru determinarea
15 evoluției apei higroscopice reversibile dintr-un material, în raport cu acțiunea factorilor de
mediu și al altor agenți (poluarea, atacul microbiologic, acțiunile antropice sau naturale prin
17 factorii de risc);
- permite aplicarea în orice tip de laborator, indiferent de dotare;
19 - manopera și instrumentarul utilizate sunt simple.

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

Se prelevează un set de probe de lemn, circa 5 până la 10 probe, de formă paralelipi-
23 pedică, 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
25 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 experi-
27 mentale, deoarece lemnul, ca material eterogen (sistem matricial format din lignină, ca mediu
de dispersie și fibrele celulozice, armătura sau faza dispersă), are o comportare diferită pe
29 cele trei direcții (longitudinală, radială și tangențială, în raport cu inele anuale și cu poziția
fibrelelor/celulelor).

Inițial, probele sunt cântărite la balanța analitică cu patru zecimale, după care sunt
31 sicativate până la masă constantă, la o umiditate atmosferică reziduală sub 10% UR, creată
într-un exicator din sticlă, care conține CaCl_2 sic sau silicagel anhidru. Acest proces de
33 deshidratare permite eliminarea apei reversibile, preluată din mediul înconjurător în condițiile
de păstrare și aducerea probelor în starea cu conținutul ipotetic „zero” al higroscopicității
35 situată la nivelul apei parțial reversibile.

După sicativare, probele sunt introduse într-un vas închis ermetic, cu capac culisabil,
37 de tipul exicatorului, dar care conține apă distilată într-un cristalizor sau petri deschis,
menținând o umiditate de 99%, unde se realizează hidratarea. Probele sunt cântărite la
39 balanța analitică, în primele 60 min: din 10 în 10 min, apoi următoarele 60 min, din 20 în
41 20 min, apoi în următoarele 120 min, din 30 în 30 min, după care cântărirea se face din oră
în oră, până la 8 h de adsorbție, apoi după două ore, patru ore etc., dublându-se de fiecare
43 dată intervalul de timp, până la masă constantă, când de fapt, se atinge punctul de saturație
al fibrei cu apă higroscopică. Prin trasarea graficului $U\% = f(t)$, se realizează curba de
45 adsorbție sau de hidratare.

Probele hidratate sunt transferate într-un exicator cu umiditate relativă sub 10%, unde
47 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,
49 probele situându-se la limita dintre conținutul în apă higroscopică reversibilă și cea parțial
ireversibilă, sub care începe expandarea fibrelor. Prin trasarea graficului $U\% = f(t)$, se reali-
51 zează curba de desorbție sau de deshidratare.

Valorile umidităților cuprinse între cele două curbe reprezintă domeniul normal de variație a echilibrului hidric, care sub influența umidității atmosferice și a celorlalți factori de mediu, lemnul ca material în componența unor artefacte „lucrează” continuu prin dilatare și contracție între cele două extreme expandarea fibrelor și punctul de saturație al fibrei, care-l conduc la precolaps, generând o serie de alte efecte ireversibile, în general cumulative, de exemplu: gondolarea, curbarea sau torsionarea (răsucirea) ireversibilă, fisurarea, așchierea, detașarea cepurilor, exfolierea sau alveolarea inelelor anuale de suprafață etc.	1 3 5 7
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 evolutive de degradare sau deteriorare.	9 11
În baza cercetărilor noastre [1, 3, 20], evaluarea domeniului normal de variație al 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.	13 15
În acest caz, se utilizează o serie de caracteristici, legate de cinetica proceselor de adsorbție-desorbție.	17
Dintre acestea menționăm:	19
- punctul de echilibru între adsorbție și desorbție fiind dat de intersecția celor două curbe;	21
- 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;	23
- minimele și maximele din curba $dU/dt = f(t)$.	25
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, vârsta arborelui, 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.	27 29

1

Revendicări

3

1. Metodă pentru determinarea domeniului normal de variație a echilibrului hidric al lemnului, prin analiză gravimetrică, **caracterizată prin aceea că**, pentru stabilirea valorilor limită ale concentrației apei higroscopice în lemn, cuprinde următoarele etape:

5

7

- cântărirea inițială a probelor de material cu o balanță analitică cu patru zecimale,
- sicativarea probelor de material până la masă constantă până la o umiditate atmosferică reziduală sub 10%,

9

- hidratarea probelor de material în atmosferă cu umiditate relativă de peste 99%, până la punctul de saturație al fibrei lemnului,

11

- trasarea curbei de hidratare $U\% = f(t)$,
- deshidratarea probelor de material în exicator la o umiditate atmosferică sub 10%

13

UR, până la masă constantă, ajungând la limita de separare între higroscopicitatea reversibilă și cea ireversibilă a lemnului,

15

- trasarea curbei de deshidratare $U\% = f(t)$,
- stabilirea domeniului normal de variație a echilibrului hidric sau higroscopicitatea

17

reversibilă, ca fiind definit de valorile cuprinse între cele două curbe de hidratare și deshidratare,

19

- determinarea punctelor de referință pentru evaluarea caracteristicilor arheometrice folosite în autentificare și în studii de compatibilitate sau compatibilizare a materialului.

21

2. Metodă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** trasarea curbelor de hidratare și deshidratare se face prin cântărirea cu balanța analitică a probelor supuse celor două procese, după următoarea schemă de timp:

23

25

27

29

- în primele 60 min: din 10 în 10 min,
- următoarele 60 min: din 20 în 20 min,
- următoarele 120 min: din 30 în 30 min,
- apoi din oră în oră, până la 8 h,
- apoi după 2 h, 4 h etc., dublându-se de fiecare dată intervalul de timp, până la masă constantă.

31

3. Metodă conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizată prin aceea că**, pentru evaluarea unor caracteristici arheometrice, folosite în autentificare și în studii de compatibilitate, în baza celor două curbe de hidratare/deshidratare, se determină:

33

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

35

- timpul necesar atingerii punctului de echilibru, determinat de curba $\Delta U = f(t)$,
- limitele domeniului de variație a umidității higroscopice reversibile - umiditatea

37

maximă și minimă,

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

