

Expunem rezumativ, în cele ce urmează, studiul ce a avut ca obiect îmbunătățirea tehnicii de lucru în vederea obținerii unor rezultate mai precise la identificarea sortului de rășină naturală conținut într-un verniu.

Literatura de specialitate recomandă abordarea acestei probleme prin corelarea cromatografiei pe strat subțire cu spectrometria în infra-roșu (1, 2, 3, 4). Din numeroasele încercări de laborator efectuate, credem că am obținut, în ceea ce privește cromatografia pe strat subțire, rezultate ce ar putea fi calificate ca fiind promițătoare. Spunem aceasta deoarece rășinile naturale întrebunătățite la fabricarea verniurilor, fiind foarte asemănătoare între ele în ceea ce privește structura și deci și comportarea lor fizico-chimică, impun trecerea unei bariere dificile pentru a le individualiza.

În prima parte a lucrării este relevată tocmai această strădanie spre individualizare a sorturilor de rășini naturale, folosind metoda cromatografică pe strat subțire. Pentru completarea acestei metode s-au studiat spectrele în infra-roșu pentru cele cinci rășini naturale luate în lucru și anume: colofoniu, copal, damar, mastic și sandarac.

În scopul obținerii de informații asupra modificărilor, produse în timp, în spectrul infra-roșu cit și în hărțile cromatografice, s-a cercetat comparativ comportarea rășinii colofoniu veche (obținută de la Mozaicul de la Constanța, datată sec. IV) cu un colofoniu recent.

Toate spectrele în infra-roșu au fost efectuate cu un spectrometru I. R. tip Leitz, în pastilă de bromură de potasiu, proporție 2%.

Cromatografia pe strat subțire a fost executată în următoarele condiții de lucru: tehnică ascendent unidimensională, pe suport de silicagel G (Merck-Stahl), grosimea stratului aproximativ 250 μ pe plăci de sticlă 9 \times 12 cm (plăcile au fost activate o oră la 105°C).

Problema cea mai grea, referitoare la cromatografia pe strat subțire a fost găsirea unui amestec convenabil de solvenți care să ofere o rezoluție bună a componentelor rășinilor. În urma unei serii de încercări, ne-am fixat asupra sistemului — eter de petrol — toluen — acetona — metanol (5; 3,5; 1; 0,5). Pentru detectare am folosit localizarea prin fluorescență în ultraviolet, vapori de iod și pulverizarea cu o soluție de roșu de metil în etanol. Fluorescența în ultraviolet oferă spoturi colorate, dar care nu pot fi distinse cu certitudine doar în acest fel. Pulverizarea cu o soluție de roșu de metil în etanol a scos în evidență că toate probele analizate conțin substanțe cu caracter acid, deoarece spoturile s-au colorat în roșu intens, culoarea persistind și după câteva zile. Același caracter acid al componentelor separate prin tehnica descrisă mai sus poate fi pus în evidență și prin pulverizare cu o

soluție etanolică de albastru de brom-crezol ce a fost adusă inițial la $pH = 8$ cu ajutorul unei soluții de hidroxid de sodiu (soluție de culoare albastră). După pulverizare, spoturile s-au colorat în galben, fiind puse în evidență pe fondul albastru al cromatoplăcii, indicind astfel un viraj net de la alcalin la acid.

Evidențierea resaturării din moleculă s-a făcut prin pulverizarea cromatoplăcii cu o soluție de permanganat, pe fondul roz astfel creat apar spoturi galbene. Această comportare este urmarea conșumului de permanganat de către dubla legătură din moleculă.

Una dintre metodele de detectare cele mai indicate, în cazul de față, a fost localizarea componentelor prin expunerea cromatoplăcii la vapori de iod. În acest caz, spoturile se colorează în brun (cu unele excepții) intensitatea colorației fiind în funcție de concentrația substanțelor respective. Culoarea petelor astfel evidențiate a persistat și după câteva zile, ceea ce demonstrează o acțiune chimică propriu-zisă asupra substanței prin reacții de oxidare sau halogenare (5) și nu una fizică, adică o depunere de pe care iodul ar fi sublimat (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14).

În cazul nostru credem că a avut loc o reacție de halogenare a dublelor legături din moleculele nesaturate ce compun rășinile cercetate. Această ipoteză a fost verificată prin pulverizarea cromatoplăcii, expusă anterior vaporilor de iod, cu o soluție de fenotiazină în etanol, când spoturile au rămas la fel colorate (5). Dacă ar fi existat iod liber, spoturile s-ar fi colorat în verde, datorită formării compuşilor de tip „perhalogenură”, considerați de unii autori ca combinații sau complecși cu transfer de sarcină (15, 16, 17, 18, 19). Acestea dovedesc că persistența culorii se datorește formării unui compus nou prin acțiunea iodului. Optăm pentru ipoteza formării combinațiilor halogenate, ținând seama de nesaturarea din moleculă (nu sînt excluse și alte reacții concurente în prezența iodului).

Prezentăm în figura 1 fotocromatograma în care cele trei spoturi A, B, C sînt toate colofoniu. Porțiunea I reprezintă detectarea cu vapori de iod și fenotiazină, iar porțiunea II numai cu vapori de iod.

Culoarea galbenă persistentă a spoturilor din ambele porțiuni indică formarea unui compus în care iodul este legat chimic: dacă iodul ar fi ionizabil spoturile din I s-ar fi colorat în verde la pulverizarea cu fenotiazină.

Cunoscîndu-se că în compoziția acestor rășini se găsește acid abietic, ne-am pus întrebarea dacă spotul comun tuturor rășinilor, spotul (a) nu este chiar al acestuia (fig. 2).

În figura 2 prezentăm fotocromatograma rășinilor colofoniu (A), copal (B), damar (C), sandarac (D), mastic (E), acid abietic (F) (G).

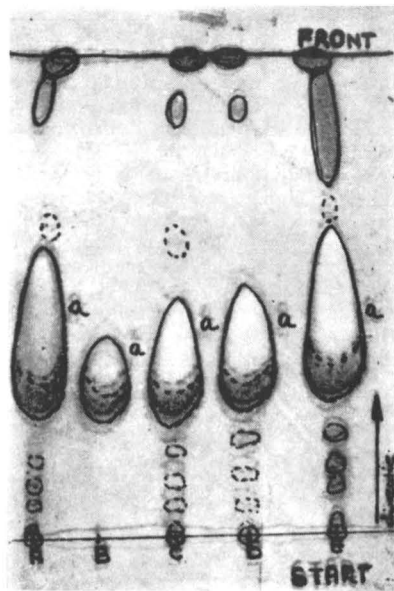
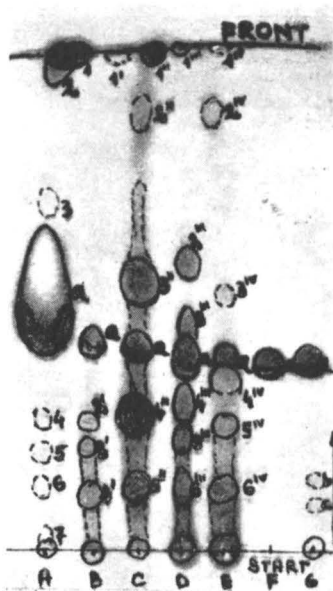
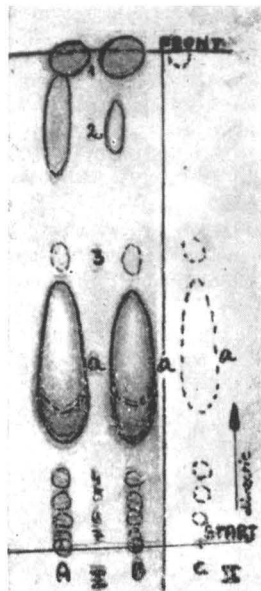


Fig. 1, 2 și 3

În vederea experimentărilor ne-am preparat acid abietic (20). Acidul abietic astfel obținut nu a fost suficient de pur (din examenul cromatografic a reieșit că nu era unitar), motiv pentru care a fost necesară o purificare prin spălări repetate și recristalizări în alcool etilic.

În figura 3 prezentăm acidul abietic preparat după metoda arătată.

A = colofoniu

B = acid abietic preparat din A

C = A + B

D = filtrat de la prepararea acidului abietic

E = A + D

Există o foarte mare asemănare atât ca R_f , cit și în ceea ce privește comportarea la detectare între spotul (a) semnalat anterior și acidul abietic.

Supunând acidul abietic unei iradiieri cu radiații ultraviolete (lampă de mercur, timp de 2 ore) se constată că produsul se îngălbenește și la cromatografiere apar spoturi suplimentare dispuse la R_f -uri mai mici decât ale acidului abietic (fig. 4) ceea ce dovedește existența unei reacții fotochimice de oxidare.

A = F = colofoniu

B = D = acid abietic

C = E = acid abietic iradiat 2 ore cu o lampă de mercur

b și c = produse de autooxidare a lui a.

Considerăm acest rezultat foarte important în ceea ce privește interpretarea cromatogramelor, remarcind că produșii de oxidare formați se plasează către start interferind cu ceilalți componenți ce intră în alcătuirea rășinilor.

În urma acestor constatări am împărțit harta cromatografică a celor cinci rășini analizate (din

fig. 2) în 3 zone distincte, în funcție de care se pot face cu mai multă ușurință interpretările:

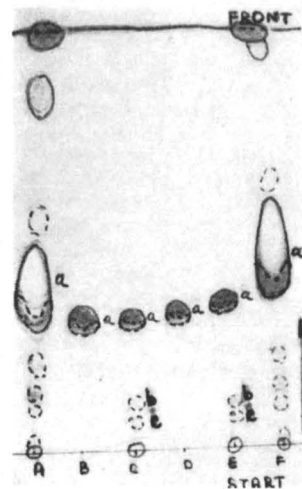
Zona I în care apar puține spoturi, cu R_f -uri mai mari decât ale acidului abietic. Damarul și sandaracul prezintă în acest domeniu mai multe componente separate.

Zona II — este zona acidului abietic. Colofoniul este bine diferențiat în această zonă datorită unor mari cantități de acid abietic conținut.

Zona III cu R_f -uri mai mici decât ale acidului abietic și în care apar și produși de oxidare ai acestuia. Este de așteptat ca această zonă să fie mai populată și în cazul probelor luate spre analiză, datorită separării produșilor degradați în timp.

În ceea ce privește examenul spectral I. R., acesta a relevat faptul că spectrele rășinilor martor sînt foarte asemănătoare între ele (fig. 5 și 6), permițînd doar o primă discriminare, prin eliminarea unora dintre aceste rășini, fiind astfel o încercare premergătoare cromatografiei sau, dimpotrivă, devenind un factor prețios în faza finală, aducîndu-și aportul în momentul stabilirii sortului.

Fig. 4



Studiul spectral urmărind degradarea în timp a rășinilor a avut drept obiect compararea spectrelor unui colofoniu proaspăt și a unui vechi de la Mozaicul din Constanța (aproximativ sec. IV) (fig. 7), punând în evidență faptul că transmisia scade mai ales în domeniul de vibrație al carboxilului (1700 cm.).

În urma analizelor efectuate se poate spune că, dintre rășinile cercetate, colofoniul, copalul și sandaracul pot fi cu certitudine distinse în acest fel, dubiile rămânând în jurul celor două rășini foarte asemănătoare ca comportament și anume masticul și damarul.

Studiul general a fost urmat de stabilirea condițiilor optime de lucru și tehnice uzuale de determinare a tipului de rășină conținut în verniul

prelevat de pe câteva lucrări în fază de restaurare la Muzeul de artă al R. S. România.

Pentru definirea sortului de rășină din probe s-a efectuat o analiză spectrală I.R., care a eliminat posibilitatea prezenței a trei din cele cinci rășini întrebunțate drept martori.

Spectrele celor două sorturi de rășini posibile a fi conținute în două din probele cercetate sînt alăturate, fiecărei probe în figurile 8 și 9.

Încercările cromatografice au arătat că toate probele prezintă componenți ce se situează spre start și care nu apar în cazul rășinilor întrebunțate ca martori. Considerăm că aceste pete aparțin eventual produșilor de oxidare ai componentelor ce alcătuiesc rășinile și care, datorită struc-

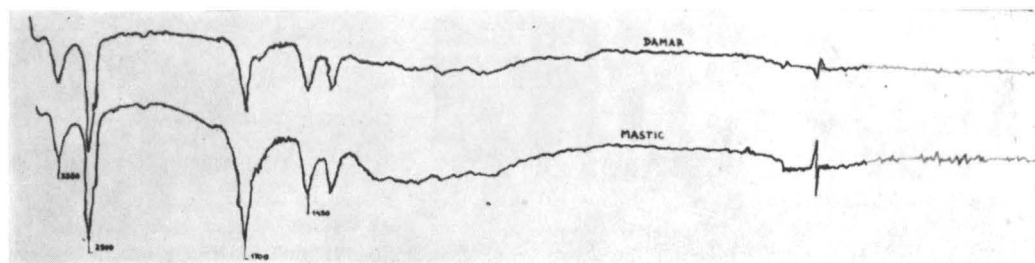


Fig. 5. Spectrele I. R. ale rășinilor damar și mastic.

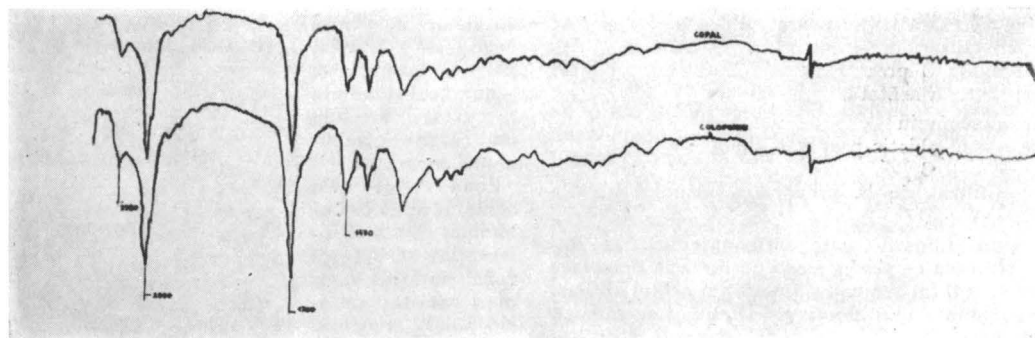


Fig. 6. Spectrele I. R. ale rășinilor copal și colofoniu.

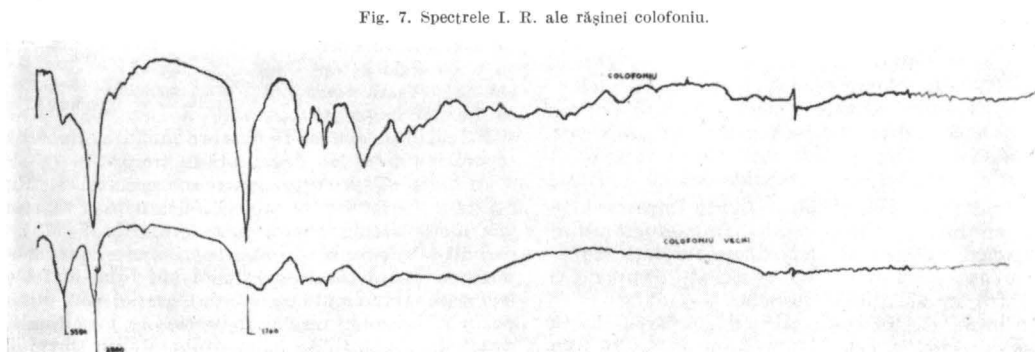


Fig. 7. Spectrele I. R. ale rășinei colofoniu.

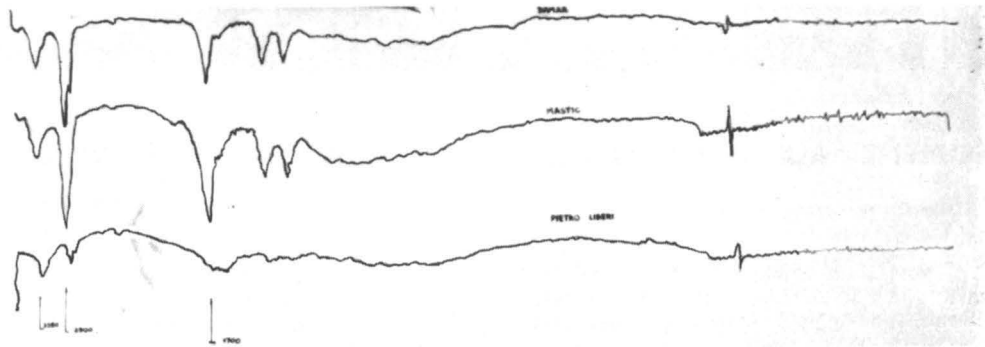


Fig. 8. Spectrul I.R. pentru rășinile damar, mastic și proba prelevată de pe icoana Maica Domnului cu pruncul.

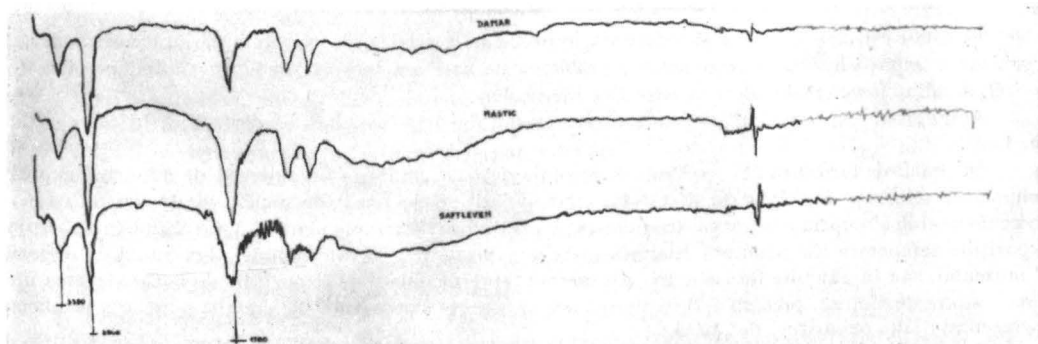


Fig. 9. Spectrul I.R. pentru rășinile damar, mastic și pentru proba prelevată de pe un tablou de Saffleven.

turii și compoziției lor, migrează greu în condițiile de dezvoltare aplicate (în corelație cu polaritatea spotului și a sistemului de dezvoltare folosit). Se observă de asemenea că o serie de pete, ce în cazul rășinilor martor sînt situate în zona superioară, nu apar. Acest lucru s-ar putea pune pe seama oxidării în decursul timpului și transformării acestor produși în alții.

În final, în urma examenului spectral I. R. și a rezultatelor cromatografice obținute, am apreciat sortul de rășină conținut în probele considerate. Cercetările efectuate de noi în vederea determinării tipului de rășină din verniu, expuse rezumativ în articolul de față, au condus la rezultatele arătate, care duc la concluzia că cromatografia pe

strat subțire în completare cu spectrometria I.R. sînt adecvate scopului propus.

Credem însă că, pentru a se putea ajunge la o metodă uzuală de lucru care să conducă la rezultate ferme și pentru precizarea fără echivoc a sortului de rășină conținut în probă, ar trebui să se adîncească în continuare printr-o cercetare scrupuloasă a componentilor fiecărei rășini separate cromatografic, cit și transformările acestor rășini în timp.

Studiul a avut ca obiectiv doar deschiderea unei perspective de adîncire a acestei vaste probleme, ca și realizarea unui pas înainte în ceea ce privește tehnica de lucru cromatografică în cazul separării rășinilor naturale întrebuițate la fabricarea verniurilor.

BIBLIOGRAFIE

- ¹ Masschelein — Kleiner L., „Bulletin, Institute Royale du Patrimoine Artistique” 1963, p. 109.
- ² Kléber R. et Tricot — Marckx F., „Bulletin Institute Royale du Patrimoine Artistique” 1963, p. 63.
- ³ Kléber R. et Masschelein — Kleiner L., „Bulletin Institute Royale du Patrimoine Artistique” 1964, p. 196.
- ⁴ Masschelein — Kleiner L., et Heylen K.J. et Tricot-Marckx F., „Studies in conservation” 1968 p. 105.
- ⁵ Constantinescu T. și Enache S., „Revista de Chimie” nr. 2, vol. 20, 1969, p. 96.
- ⁶ Milborrow B. V., „J. Chromatogr.” nr. 19, 1965, p. 194.
- ⁷ Matthews J. S., Pereda A.L. și Aguilera V. A., „J. Chromatogr.” nr. 9, 1962, p. 331.
- ⁸ Takács M., „J. Chromatogr.” nr. 14, 1964, p. 564.
- ⁹ Brante G., „Natura” nr. 163, 1949, p. 651.
- ¹⁰ Dietrich S., „J. Chromatogr.” nr. 12, 1963, p. 47.

- ¹¹ Rose N. J. și Draga R. S., „J. Am. Chem. Soc.” nr. 81, 1959, p. 6138.
- ¹² Yamada H. și Kojima K., „J. Am. Chem. Soc.” nr. 82, 1960, p. 1543.
- ¹³ Cowgill R. W., „Anal. Chem.” nr. 27, 1955, p. 1519.
- ¹⁴ Dietrich S., „J. Chromatogr.” nr. 31, 1967, p. 628.
- ¹⁵ Constantinescu T. și Enache S., „Farmacia” nr. 3, 1969, p. 147.
- ¹⁶ Constantinescu T. și Enache S., „Farmacia” nr. 4, 1969, p. 237.
- ¹⁷ Nenițescu C.D., „Chimia organică”, vol. 2, Editura didactică și pedagogică, București, 1967, p. 18, 714.
- ¹⁸ Guttman F. și Keyzer H., „J. Chem. Physics.” vol. 46, nr. 5, 1967, p. 1969.
- ¹⁹ Matsumaga J., „Helv. Physica Acta” 36, 1963, p. 800.
- ²⁰ Dupont și Dubourg, „Bull. Inst. du Pin”, 1926, p. 581.